

# RECHERCHES

SUR

LA NATURE ET LES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

## DES SUCRES.



THÈSE DE CHIMIE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS,

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES,

LE MARS 1858.

PAR EUGÈNE PELIGOT.

# ACADÉMIE DE PARIS.

## FACULTÉ DES SCIENCES.

MM. le baron Thenard, doyen,  
Lacroix,  
le baron Poisson,  
Francœur,  
Biot,  
Dulong,  
Beudant,  
Geoffroy Saint-Hilaire,  
Mirbel,  
Poncelet,

} professeurs.

De Blainville,  
Pouillet,  
Constant Prevost,  
Dumas,  
Auguste Saint-Hilaire,  
Libri,

} professeurs-adjoints.

**A la mémoire de mon Père,**

**Ancien administrateur des hôpitaux et hospices civils de la ville de Paris,  
Associé libre de l'Académie royale de Médecine,  
etc., etc.**

**A ma Mère.**

**A M. Dumas,**

**Membre de l'Académie royale des Sciences,  
Professeur à l'École Polytechnique, à la Faculté des Sciences de Paris,  
Professeur fondateur à l'École centrale des Arts et Manufactures,  
etc., etc.**

*Témoignage d'une profonde reconnaissance.*

---

# RECHERCHES

SUR

LA NATURE ET LES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

DES SUCRES,

PAR EUGÈNE PELIGOT.

---

La saveur douce d'un grand nombre de produits organiques est due à la présence de substances particulières que la nature a répandues avec une sorte de profusion dans les différentes parties de l'édifice végétal. Cette saveur étant d'une appréciation facile et vulgaire, a dû servir d'abord de caractère générique et a fait donner le nom de *sucres* à des corps que les progrès ultérieurs de la science obligèrent bientôt à séparer les uns des autres. Dans la nécessité d'établir une classification moins vague, on eut alors recours à une propriété spécifique que présentent les matières sucrées les plus communes et les plus importantes, et les chimistes convinrent de considérer seulement comme sucres véritables, les produits qui, sous l'influence de l'eau et du ferment, peuvent se transformer en alcool et en acide carbonique. On sépara ainsi des corps qui offrent ce caractère, les substances.

douées de la saveur douce qu'on rencontre dans le lait, dans la manne, dans la racine de réglisse, etc., lesquelles, n'étant point fermentescibles, n'appartiennent plus au groupe qui va spécialement nous occuper.

On admet généralement qu'il existe deux grandes variétés de sucre ; en ayant égard seulement aux caractères les plus apparents, l'une de ces variétés se présente ou peut s'obtenir sous la forme de cristaux transparens, d'un volume et d'une régularité remarquables. La canne à sucre, la betterave, l'érable, sont exploités pour son extraction ; c'est à sa présence que le maïs, les melons, les citrouilles, les châtaignes, et plusieurs racines, doivent leur saveur sucrée. Cette variété constitue le sucre ordinaire, le sucre commercial.

L'autre variété existe dans les raisins, dans les pommes, dans les groseilles et dans beaucoup d'autres fruits qui présentent toujours en même temps une réaction acide. Ce sucre s'obtient difficilement à l'état solide, et presque jamais à l'état de cristaux définis. La saveur douce qu'il présente est beaucoup moins franche que celle du sucre ordinaire. Sans parler des caractères chimiques qui sont, pour ainsi dire, opposés, comme nous l'établirons dans le courant de ce travail, les différences grossières que je viens de rappeler suffisent pour que tout le monde puisse établir entre ces deux espèces une distinction facile. C'est d'ailleurs ce que vient au besoin confirmer l'expérience suivante, faite sur une échelle inusitée : on se rappelle qu'à l'époque du blocus continental, la France se trouvant privée du sucre colonial nécessaire à sa consommation, on chercha à remplacer, par le sucre extrait des raisins, cette importante denrée.

Or, le concours réuni et les efforts persévérans des chimistes de cette époque, si féconde en grands résultats de tous genres, l'intervention si puissante du chef du gouvernement, en un mot, la réunion des circonstances les plus favorables à cette substitution, ne parvinrent pas à faire introduire régulièrement dans la consommation le sucre de raisins, qu'on repoussait à cause de son goût, et qu'on n'obtenait d'ailleurs que sous la forme de sirop. Maintenant que les propriétés de ce sucre sont mieux connues, si son extraction redevient utile, on parviendrait assurément à le livrer au commerce sous forme solide : mais nous sommes bien loin du temps que je viens de rappeler, puisque, par suite de l'exploitation du sucre de betterave, le sucre colonial est devenu pour le pays un grave embarras, en cessant lui-même d'être une utilité.

Le sucre existant dans les fruits acides n'est pas d'ailleurs le seul sucre qui offre des caractères qui le distinguent du sucre ordinaire. On sait qu'un assez grand nombre de substances végétales, et particulièrement l'amidon, la fibre ligneuse, la gomme, sont susceptibles de se transformer sous plusieurs influences, en un sucre qui cristallise mal et qui se confond, par beaucoup de propriétés, avec le sucre qu'on extrait des raisins ; il en est de même du sucre résultant de l'action des acides sur le sucre ordinaire, du sucre de miel, et enfin du sucre que l'on rencontre dans l'urine des diabétiques.

La ressemblance qui existe entre ces produits est si grande, que les chimistes ont, jusqu'à présent, considéré ces diverses matières sucrées comme identiques avec le sucre extrait des raisins. Mais les belles recherches de

M. Biot, sur l'action comparative que leurs dissolutions exercent sur la lumière polarisée, doivent faire considérer leur réunion en une seule espèce comme un fait au moins prématuré. Peut-être les propriétés mieux connues de ces divers produits amèneront-elles à de nouvelles subdivisions : mais, dans tous les cas, les distinctions si tranchées que je viens d'établir entre eux et le sucre ordinaire existeront toujours.

Malgré l'intérêt que présentent les propriétés chimiques des différens sucres dont je viens de rappeler l'origine, ces propriétés, il faut l'avouer, ne sont jusqu'à ce jour que très imparfaitement connues. Et cependant, les circonstances dans lesquelles ces corps se rencontrent, se produisent ou s'altèrent, leur abondance dans les végétaux, leur importance commerciale, les difficultés que présente leur extraction industrielle, les ont placés depuis long-temps au nombre des substances les plus importantes que présente l'étude du règne organique. Pourquoi ces substances ont-elles été ainsi délaissées par les chimistes ? Pourquoi leur histoire n'est-elle pas aussi bien tracée que celle de tant d'autres qui, moins dignes d'intérêt à tous égards, sont beaucoup mieux connues ?

On peut, je crois, attribuer à plusieurs causes cette particularité : la chimie organique, envisagée comme science positive, ne date réellement que de quelques années ; les chimistes modernes qui en ont posé les bases, ont fait preuve, assurément, d'une activité bien remarquable, en coordonnant, comme ils l'ont fait, les observations éparses de leurs prédécesseurs avec tous les faits nouveaux qu'ils ont découverts ou expliqués ; l'histoire du développement rapide et comme spontané d'une

science aussi pleine d'avenir, occupera sans doute dans les annales scientifiques de notre époque, une place spéciale et privilégiée; or, si les notions qu'on possède sur plusieurs séries de corps organiques, ne sont pas en rapport avec l'état général que présente la science, il faut s'en prendre surtout au temps, qui a dû nécessairement manquer aux chimistes, absorbés comme ils le sont par d'autres recherches également importantes.

Peut-être aussi la nature particulière des matières sucrées a-t-elle détourné de leur examen les chimistes désireux de s'en occuper. Il est beaucoup plus facile, en effet, d'étudier des corps qui présentent des caractères nets et tranchés, des compositions bien distinctes, qui forment des combinaisons faciles à produire et à isoler, que de s'attacher à l'étude des substances qui, comme les sucres, offrent pour les combinaisons une parfaite indifférence, diffèrent peu entre elles par la composition élémentaire et s'altèrent facilement, en perdant le plus souvent le cachet particulier des corps bien définis, la faculté de cristalliser. Pour ne pas s'égarer dans de semblables recherches, il faut travailler long-temps et surtout avec suite, car la constance des résultats est quelquefois la seule preuve qui témoigne de leur réalité. Les diverses circonstances de la préparation des corps deviennent alors très nécessaires à apprécier, et c'est en ne perdant de vue aucune de ces circonstances que l'observateur peut trouver, dans les résultats qu'il obtient, une garantie morale qui lui permette d'arriver à quelques conséquences générales et théoriques.

Il est possible encore que la simplicité apparente qu'a présentée d'abord l'histoire des sucres, de l'amidon, du

ligneux et des autres produits analogues, ait séduit quelques chimistes, et les ait empêchés de toucher à un édifice d'une construction en apparence si régulière et si simple. Telle est, en effet, la nature propre des sciences d'observation, qu'à chaque époque, les notions actuelles satisfont presque toujours l'esprit de ceux qui les donnent et aussi de ceux qui les reçoivent. On oublie trop souvent que les résultats auxquels on arrive ne doivent être considérés que comme des jalons destinés à guider nos successeurs dans une voie de perfection qu'heureusement peut-être nous ne soupçonnons même point.

Ces réflexions m'ont paru utiles pour faire comprendre comment j'ai été amené à entreprendre un travail sur les propriétés et la constitution des sucres, et dans quel esprit j'ai accompli la tâche que je m'étais imposée. Après deux années de recherches assidues sur ce sujet, je ne prétends pas l'avoir traité de manière à laisser peu de chose à faire aux chimistes qui s'en occuperont après moi; je crois, au contraire, j'espère qu'ils iront beaucoup plus loin que je ne l'ai fait. Aussi ai-je cherché à donner à mes résultats l'interprétation transitoire, s'il m'est permis de parler ainsi, qui se rapproche toujours le plus des nombres fournis par l'expérience, et ai-je évité toute déduction théorique n'en découlant pas immédiatement. Ce que j'ai fait pour les sucres, il va falloir le faire aussi pour les gommés, l'amidon, le sucre de lait, la mannite et les autres produits organiques qu'on appelle des produits neutres: alors seulement les liaisons qui existent entre ces différens corps pourront s'établir, alors seulement ce groupe naturel présentera quelque chose de la perfection relative que nous offrent

d'autres séries organiques, et particulièrement la série alcoolique.

Dans ce premier mémoire j'ai eu pour objet principal d'étudier comparativement les propriétés et la constitution du sucre ordinaire et du sucre d'amidon. Je parlerai d'abord du sucre ordinaire.

Le sucre ordinaire provient, comme on sait, de deux sources qui alimentent abondamment le commerce de cet important produit. On l'extrait de la canne à sucre et de la betterave. L'identité de ce sucre, quelle que soit son origine, est si bien établie, même pour les personnes étrangères à toute notion chimique, que j'ai dû ne pas m'inquiéter de savoir si le sucre qui a servi à mes expériences venait des colonies ou de la culture indigène.

Depuis Lavoisier, presque tous les chimistes ont déterminé successivement la composition élémentaire du sucre ordinaire. Si l'on attachait quelque prix au nombre des analyses, aucune substance organique ne serait mieux connue pour les rapports que présentent ses élémens constituans. Cependant, si l'on compare entre eux les résultats obtenus par les observateurs les plus exacts, on remarque qu'ils présentent des différences, légères à la vérité, mais importantes si, comme je suis porté à le faire, ainsi qu'on le verra plus loin, on représente l'équivalent du sucre par un nombre plus élevé que celui qu'on a adopté jusqu'à ce jour. La nature propre des sucres rend d'ailleurs leur combustion fort difficile; ce qui explique ces divergences pour la détermination du carbone que présentent les principales analyses qui ont été publiées jusqu'à ce jour. Je crois utile de les rapporter ici :

	MM. Gay-Lussac et Thenard.		M. Berzelius.	MM. Dumas et Poi- letier.			
Carbone.....	42,47		42,22	42,13			
Hydrogène...	6,40		6,60	eau			
Oxigène.....	51,13		57,18	57,87			
	100,00		100,00	100,00			
	M. Prout.		M. Liebig.	M. Brunner.			
Carbone	42,85	41,9	42,2	42,1	42,50	42,09	42,58
Hydrog. eau	eau	eau	eau	eau	6,45	6,56	6,26
Oxigène	57,15	58,1	57,8	57,9	51,50	51,55	51,56
	100,00	100,0	100,0	100,	100,00	100,00	100,00

On voit qu'en accordant une égale confiance à l'habileté des chimistes auxquels ces analyses sont dues, on ne peut dire précisément si le sucre renferme 42,0 de carbone ou 42,5 comme l'exige la formule généralement adoptée par les chimistes.

J'ai donc cru devoir faire aussi quelques analyses du sucre ordinaire. J'ai opéré sur divers échantillons des plus beaux sucres candis que j'ai pu trouver dans le commerce ; j'ai obtenu :

	(1)	(2)	(3)
Carbone . . . . .	42,2	42,26	42,26
Hydrogène . . . . .	»	6,50	6,60
Oxigène . . . . .	»	51,24	51,14
	100,00	100,00	

	(1)	(2)	(3)
Matière . . . . .	0,486	0,400	0,500
Acide carbonique . .	0,742	0,611	0,764
Eau . . . . .	perdue	0,234	0,298

Avant de faire ces analyses, j'avais trouvé 42,0, 42,8, 41,9 de carbone, et toujours 6,5 d'hydrogène; j'employais alors de l'oxide de cuivre fin et j'opérais par la méthode ordinaire. Je crois l'addition d'une petite quantité de chlorate de potasse fondu utile pour arriver à un résultat plus approximatif pour cette détermination.

Afin de lever toute incertitude à l'égard de la composition du sucre, M. Dumas a bien voulu faire deux analyses de sucre candi, en ajoutant à l'oxide de cuivre un peu de chlorate de potasse. Voici les nombres qu'il a obtenus :

	(1)	(2)
Carbone.....	42,4	42,2
Hydrogène.....	6,5	»
Oxigène.....	51,1	»
	100,0	

Enfin M. Liebig, informé par M. Dumas des difficultés que je rencontrais d'abord pour la détermination du carbone, a eu la complaisance de faire de son côté quatre analyses de sucre candi qui lui ont donné 42,3, 42,43, 42,52, 42,2 pour le carbone, et toujours 6,4 d'hydrogène.

Or, comme la fixation de la quantité d'hydrogène ne peut laisser aucun doute par suite des analyses de M. Liebig et de leur accord avec les nouvelles analyses que je viens de citer, on peut considérer la formule suivante,

---

	(1)	(2)
Matière. . . . .	600	1,200
Acide carbonique. . . .	921	1,832
Eau. . . . .	353	perdue.

actuellement adoptée , comme représentant la composition élémentaire du sucre , en centièmes :

C <sup>24</sup> . . . . .	918,24	42,58
H <sup>22</sup> . . . . .	137,28	6,37
O <sup>11</sup> . . . . .	1100,00	51,05
	<hr/>	
	2155,52	100,00

Il est digne de remarque que cette formule s'accorde le mieux possible avec l'analyse de MM. Gay-Lussac et Thenard, la première qui ait été faite.

Cette composition étant bien fixée, j'ai cherché à déterminer l'équivalent ou le poids atomique du sucre en m'entourant d'un plus grand nombre de documens , que n'a pu le faire M. Berzelius dans le beau travail qu'il a publié il y a 23 ans pour arriver à ce but. On se rappelle en effet que l'illustre chimiste suédois , qui seul s'est occupé de cette détermination , n'a produit et analysé qu'une combinaison saline , le saccharate de plomb. Il a considéré ce composé comme un sel bibasique dans lequel l'oxygène du sucre est à l'oxygène de la base comme 10 est à 2. La formule suivante représente donc ce saccharate de plomb :



Le saccharate de plomb que j'ai analysé a été préparé soit par le procédé de M. Berzelius soit au moyen du sucre et de l'acétate de plomb ammoniacal : par le contact des deux dissolutions de ces corps , on obtient un précipité gélatineux qu'on lave à l'eau froide et qu'on dissout ensuite dans l'eau bouillante : et abandonnant cette nouvelle dissolution dans un flacon bouché à l'émeri ,

on voit au bout de quelques jours le sel que l'on veut produire se précipiter peu à peu sous la forme de cristaux blancs et mamelonnés ; le composé qui a pris naissance est lavé rapidement, puis desséché dans le vide ou dans une boîte contenant de la chaux vive. Pour éviter complètement la formation du carbonate de plomb, il faut prendre quelques précautions. Mais elles sont si simples qu'il est superflu de les indiquer.

L'analyse du saccharate de plomb m'a donné les résultats suivans :

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Oxide de plomb..	59,1	59,6	59,1	59,1	59,4
Carbone.....	18,5?	19,1	19,1		
Hydrogène.....	2,4	2,4	2,5		

Ces analyses diffèrent peu des nombres suivans obtenus par M. Berzelius :

Sucre.....	41,74
Oxide de plomb.....	58,26
	100,00

(1) 0,936 matière ont donné 0,753 sulfate de plomb.

1,285 id., ont donné 0,928 acide carbonique et 0,306 eau.

(2) 0,652 matière (la même) ont donné 0,375 plomb et oxide de plomb, et 0,169 plomb.

1,274 matière (la même) ont donné 0,881 acide carbonique et 0,296 eau.

(3) 0,943 autre sel de plomb ont donné 0,758 sulfate de plomb.

1,000 id., ont donné 0,693 acide carbonique, et 0,227 eau.

(4) 0,427 autre sel ont donné 0,241 plomb et oxide de plomb, et 0,138 plomb métallique.

(5) 0,841 autre sel ont donné 0,487 plomb et oxide de plomb, et 0,155 plomb.

Mais elles s'écartent beaucoup de la formule  $C^{24} H^{18} O^{10} 2 PbO$  qu'il a déduite de ces nombres et qui donne 57,7 d'oxide de plomb. Je crois d'ailleurs que la différence qui existe entre les résultats de M. Berzelius et les miens tient à la dessiccation des sels analysés. J'ai desséché le saccharate de plomb à  $170^{\circ}$  dans le vide. On peut le chauffer sans l'altérer au dessus de  $200^{\circ}$  centigrades.

Je crois donc qu'il y a lieu d'adopter la formule suivante comme représentant mieux la composition du saccharate de plomb.

$C^{24}$ .....	918,24	19,4
$H^{18}$ .....	112,31	2,3
$O^{10}$ .....	900,00	19,3
$2 Pb O$ .....	2789,00	59,0
	<hr/>	
	4719,55	100,0

Le sucre anhydre devient alors

$C^{24}$ .....	918,24	47,5
$H^{18}$ .....	112,31	5,8
$O^{10}$ .....	900,00	46,7
	<hr/>	
	1930,55	100,0

On se rappelle que la formule  $C^{24} H^{20} O^{10}$  qui a représenté jusqu'ici ce même corps, donne

Carbone. ....	45,0
Hydrogène. ....	6,0
Oxigène. ....	49,0
	<hr/>
	100,0

Si le saccharate de plomb permet d'établir avec vrai-

semblance la composition du sucre sec , ce même sel étudié isolément ne fournit aucune indication précise pour fixer le nombre qui doit représenter l'équivalent du même corps. Mais le sucre se combine avec d'autres bases que l'oxide de plomb ; depuis long-temps on lui connaît la propriété de dissoudre la chaux , la baryte ; il se forme alors de véritables saccharates qui présentent une remarquable stabilité ; j'ai été assez heureux pour produire le saccharate de baryte à l'état cristallisé. Il est nécessaire de donner quelques détails sur la préparation de ce nouveau sel.

Le saccharate de baryte s'obtient directement en mettant de l'eau de baryte en contact avec une dissolution aqueuse de sucre ; si les dissolutions sont étendues , il faut les faire bouillir, et l'on voit bientôt naître au sein de la liqueur chaude de petits cristaux mamelonnés qui s'attachent et adhèrent aux parois du vase qui la renferme . Si on opère avec des liqueurs plus concentrées , si on prend, par exemple , 1 partie de baryte caustique qu'on dissout dans trois parties d'eau , et si la liqueur filtrée est mêlée encore chaude avec un sirop de sucre formé de 2 parties de sucre pour 4 parties d'eau, on voit au bout de quelques instans de contact le mélange se prendre en un magma cristallin dont la consistance augmente encore en élevant davantage la température. Une fois formé, le saccharate de baryte qui a pris naissance peut être lavé à plusieurs reprises à l'eau froide, car il est très peu soluble ; sa densité assez forte rend le lavage facile et permet même d'opérer par décantation. Je n'ai pas besoin de dire que ce sel, absorbant l'acide carbonique aussi avidement que l'hydrate de baryte, doit être lavé avec de l'eau

récemment bouillie et desséché à l'abri de l'air atmosphérique.

Ce sel offre un état brillant et lamelleux qui rappelle l'aspect de l'acide borique cristallisé ; sa saveur est fortement caustique ; il ramène au bleu la teinture de tournesol rougie comme le ferait l'alcali qu'il renferme, s'il était libre ; l'acide carbonique et par conséquent tous les autres acides le décomposent et en séparent le sucre, qui reparaît avec toutes ses propriétés originelles. Le sucre doit donc être considéré comme un véritable acide, puisqu'il présente la propriété de s'unir aux bases d'une manière facile ; on conçoit d'ailleurs qu'un acide plus faible que l'acide carbonique ne présente pas la saveur aigre appartenant à la plupart des acides et n'ait aucune action sur la teinture du tournesol ; le sucre joue le rôle acide de l'eau dans l'hydrate de baryte, et il ne masque par conséquent aucune des propriétés alcalines de la base avec laquelle il est uni.

En considérant l'ensemble des propriétés du saccharate de baryte, on a peine à comprendre comment un corps aussi facile à produire n'a pas été observé depuis longtemps ; cela tient peut-être à une opinion erronée qui a pour base sa faible solubilité dans l'eau : « Si on essaie de  
« dissoudre la baryte dans le sirop de sucre, dit M. Thom-  
« son, cette terre est constamment convertie en carbo-  
« nate, et en conséquence il ne s'en dissout que très  
« peu (1). » Ce prétendu carbonate n'est autre, à n'en pas douter, que le saccharate de baryte lui-même.

L'intérêt que présente l'analyse de ce sel et la facilité

(1) Thomson, *Système de Chimie*, t. iv, p. 23.

avec laquelle on l'obtient dans un parfait état de pureté, m'ont porté à déterminer avec beaucoup de soin le rapport que présentent ses élémens. Le dosage de la baryte peut se faire avec précision ; mais il n'en est pas de même de la détermination des principes organiques. On sait en effet qu'un sel de baryte brûlé avec de l'oxide de cuivre, laisse une certaine quantité de carbone à l'état de carbonate de baryte et probablement aussi une partie de l'hydrogène à l'état d'hydrate de la même base, car l'oxide de cuivre restant dans le tube après la combustion présente toujours une réaction alcaline très marquée : la détermination du carbone et de l'hydrogène ne peut donc pas se faire avec sûreté : mais elle a peu d'importance quand la nature et la composition de la substance organique se trouvent bien établies par d'autres considérations ; or il est facile de s'assurer que le sucre existant dans le saccharate de baryte présente la constitution et les propriétés du sucre ordinaire.

Le saccharate de baryte m'a fourni les résultats suivans :

	(1)	(2)	(3)	(4)
Baryte . . . . .	31,0	31,0	30,9	30,8
Carbone . . . . .	28,1	28,0		
Hydrogène . . . . .	4,5	4,4		

Ces nombres s'accordent avec la formule qui suit :

(1) Matière, 0,887 ; sulfate de baryte, 0,420.

Matière, 0,812 ; acide carbonique, 0,855 ; eau, 0,342.

(2) Matière, 0,428 ; sulfate de baryte, 0,976.

Matière, 0,500 ; acide carbonique, 0,507 ; eau, 0,200.

(3) Matière, 0,945 ; sulfate de baryte, 0,445.

(4) 0,883 matière, 0,415 sulfate de baryte.

C <sup>24</sup> .....	918,24	29,5
H <sup>22</sup> .....	137,28	4,4
O <sup>11</sup> .....	1100,00	35,4
Ba O. ....	956,88	30,7
	<hr/>	
	3112,40	100,0

Le saccharate de baryte ne perd pas d'eau sous l'influence de la chaleur ; desséché à froid dans le vide ou à 200°, il fournit à l'analyse les mêmes résultats.

En comparant sa composition à celle du saccharate de plomb, on remarque que dans ce dernier sel 2 équivalens d'oxide de plomb sont combinés avec la quantité de sucre qui se trouve unie avec un équivalent de baryte dans le saccharate de cette base, lequel renferme d'ailleurs toute l'eau que le sucre perd en se combinant avec l'oxide de plomb. Je reviendrai plus loin sur l'interprétation de ce résultat.

Ainsi que la baryte, la chaux se combine avec le sucre ; en mettant la chaux éteinte en contact avec une dissolution aqueuse de sucre , il y a dégagement de chaleur, et le saccharate de chaux qui se forme, étant desséché, offre toujours la même composition. C'est un produit incolore, cassant, résiniforme ; on peut l'obtenir aussi en le précipitant par l'alcool de la dissolution aqueuse , à laquelle on a soin d'ajouter du sucre en excès : le saccharate de baryte peut se préparer également par ce dernier procédé, surtout en substituant l'esprit de bois à l'alcool pour opérer la précipitation. Le saccharate de baryte est insoluble dans l'esprit de bois qui, comme on sait, dissout facilement la baryte.

Le saccharate de chaux contient 14 pour 100 de base, et la formule qui représente sa composition est la suivante :  $C^{24} H^{22} O^{11}$ , Ca O. Comme ce sel ne cristallise pas, j'ai dû me contenter de constater sa ressemblance avec le saccharate de baryte, sans m'arrêter long-temps à la détermination de ses élémens.

Le saccharate de chaux présente un phénomène qui m'a paru tout-à-fait digne d'intérêt ; à la température ordinaire, ce sel est soluble dans l'eau en très grande proportion ; mais, si l'on vient à chauffer la dissolution claire et limpide qui se produit par son contact avec ce liquide, on la voit devenir opalescente d'abord, se coaguler peu à peu, puis se transformer en une masse opaque, qui affecte au plus haut degré l'aspect de l'albumine de l'œuf modifiée par la chaleur. Le produit qui est devenu insoluble n'est autre que le saccharate de chaux, qu'on peut isoler de la liqueur et même laver avec de l'eau bouillante qui ne le dissout point. Les propriétés de ce sel ne changent point, d'ailleurs, par cette intervention de la chaleur, comme font celles de l'albumine placée dans les mêmes circonstances, car, à l'aide du refroidissement, la liqueur redevient limpide, en présentant inversement les phénomènes que l'élévation de la température avait graduellement développés.

Le saccharate de chaux offre donc, d'une manière qu'on peut dire exagérée, un caractère que présentent assez généralement les sels formés par cette base, une solubilité qui décroît à mesure que la température s'élève ; on observe cette propriété à un degré tout aussi marqué dans le produit résultant de l'action du tartrate neutre de potasse sur la chaux ; le sel à deux bases, qui prend nais-

sance par le contact de ces corps en présence de l'eau, est très soluble dans ce liquide, à la température ordinaire ; mais, quand on le chauffe, il se prend en masse ; puis il se liquéfie lorsqu'on le laisse refroidir. On trouve dans les Mémoires de l'Académie des sciences de l'année 1773, un travail fort curieux de de Lassonne, qui le premier a observé et décrit cette propriété (1). Quelque jour peut-être on trouvera que la similitude des résultats présentés dans cette circonstance, par le sucre et par l'acide tartrique, n'est pas un fait fortuit et indépendant de la constitution de ces deux corps, qui se rencontrent si fréquemment associés dans le règne organique.

Enfin, on peut se demander si cette propriété de la chaux n'exerce pas une influence quelconque sur l'art de fabriquer le sucre au moyen de la betterave ; on sait que la chaux est employée dans l'opération désignée sous le nom de défécation : le jus, dans cette circonstance, étant presque toujours rendu alcalin, il est probable que le sucre qui s'y trouve se combine, au moins en partie, avec la chaux employée : de là des phénomènes complexes, dont la discussion se trouvera mieux placée dans un mémoire spécial que je publierai bientôt.

Le saccharate de chaux et le saccharate de baryte peuvent servir à produire beaucoup de saccharates insolubles, par la méthode des doubles décompositions. Ils se combinent avec ces saccharates insolubles, et produisent des sels doubles qui offrent quelque intérêt ; car leur formation

(1) Mémoire sur les phénomènes nouveaux et singuliers produits par plusieurs mixtes salins. Mém. de l'Académie royale des sciences, an 1773, p. 191.

explique, d'une manière satisfaisante, quelques faits anomaux, observés il y a quelques années par M. Henri Rose.

Cet habile chimiste a vu qu'en ajoutant une certaine quantité de sirop de sucre à la dissolution d'un sel de peroxide de fer, d'oxide de cuivre, etc., on rend ces oxides insensibles à l'action des alcalis qui les précipitent ordinairement. Or, les observations suivantes me paraissent donner la clef de ce fait, fort important pour l'analyse chimique.

Le sucre et les saccharates alcalins, pris isolément, n'exercent aucune action dissolvante sur les oxides métalliques; ainsi, ni le sucre ni le saccharate de chaux ne dissolvent l'hydrate de cuivre; mais, si on fait agir le mélange de ces deux corps, si on ajoute, par exemple, du sucre à une dissolution de saccharate de chaux, qu'on met alors en contact avec le même hydrate de cuivre, on voit ce dernier corps se dissoudre avec une singulière facilité; la liqueur qu'on obtient présente une riche teinte d'un bleu violacé: elle est alcaline, et par conséquent insensible à l'action des alcalis. En desséchant rapidement une petite quantité dans le vide, il reste un sel bleu non cristallin. Cette même liqueur, abandonnée à elle-même, soit à l'air, soit à l'abri de l'air, s'altère spontanément et laisse déposer un corps jaune qui est de l'hydrate de protoxide de cuivre, lequel résulte d'une réaction que je n'ai pas approfondie.

Il est vraisemblable que c'est à la formation de ces sels doubles solubles qu'il faut attribuer les phénomènes observés par M. Henri Rose, par suite de l'intervention du sucre et d'autres substances organiques, qui se comportent sans doute comme lui lorsqu'elles sont placées dans les mêmes circonstances.

Enfin, j'ai analysé une combinaison autre que les précédentes, qui jette une lumière nouvelle sur la détermination de l'équivalent du sucre ordinaire. Depuis plusieurs années, on connaît une combinaison de sel marin et de sucre de diabètes; j'ai cherché à produire un composé analogue avec le sucre ordinaire, et j'y suis parvenu en dissolvant ensemble 1 partie de chlorure de sodium et 4 parties de sucre, puis en abandonnant à l'évaporation spontanée, dans un air sec, le mélange amené à consistance de sirop. La forme et la saveur des cristaux qui se déposent les premiers, permettent de les reconnaître d'abord pour du sucre candi; la dissolution, décantée à plusieurs reprises, finit par donner le composé qu'on veut produire et qui cristallise en dernier, car sa solubilité est telle, qu'il est déliquescent à l'air. Cette circonstance rend sa préparation assez difficile à exécuter.

Cette combinaison de sucre et de sel marin offre une saveur à la fois douce et salée: elle se présente sous la forme de cristaux à arêtes vives, mais que je n'ai pas pu obtenir sous un gros volume, bien que, dans ce but, j'aie essayé sa préparation chez un confiseur, en opérant sur cinq kilogrammes de mélange, et comme pour faire du sucre candi.

Son analyse élémentaire a donné :

	(1)	(2)
Carbone.....	37,3	37,3
Hydrogène.....	5,8	5,6
Chlorure de sodium..	14,5	14,8

(1) 0,422 matière, 0,570 acide carbonique, 0,223 eau.

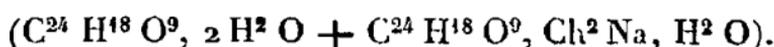
(2) 0,400 matière, 0,540 acide carbonique, 0,205 eau.

Ces résultats s'accordent avec la formule suivante :

C <sup>48</sup> .....	1836,4	37,2	
H <sup>42</sup> .....	262,0	5,3	
O <sup>24</sup> .....	2100,0	42,7	
Cl <sup>2</sup> .....	442,6	} 14,8	
Na.....	290,8		
	4931,8	100,0	

Il est difficile de ne pas admettre que , dans cette combinaison , le sucre joue le rôle d'un acide à l'égard du sel marin ; c'est là un sel de la nature du bichromate de chlorure de potassium que j'ai fait connaître. Ce point établi, il y a plusieurs manières d'envisager sa constitution :

On peut , en effet , concevoir un sel double , résultant de la combinaison d'un atome de sucre candi avec un atome de sucre dont une partie de l'eau a été chassée et remplacée par une quantité équivalente de chlorure de sodium. Sa formule rationnelle devient alors :



Ce fait trouve ses analogues dans les belles recherches de M. Graham , sur le rôle basique de l'eau dans les combinaisons salines.

Ou bien , ce composé peut être regardé comme renfermant un équivalent de sucre combiné avec un équivalent de sel. Le saccharate de baryte devient alors un sel bibasique , et le saccharate de plomb un sel à 4 équivalens de base , en conservant à ces termes le sens et la valeur qu'on leur a donnés depuis viugt ans.

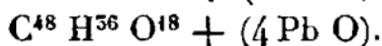
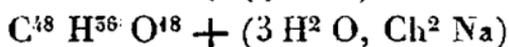
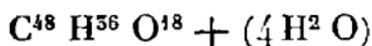
Or, j'adopterai, en partie du moins, cette dernière manière de voir. Je pense qu'il convient de représenter un équivalent de sucre par la quantité qui se trouve unie avec

le sel marin dans la combinaison qui nous occupe ; mais je pense aussi qu'il faut considérer l'eau, dans cette combinaison et dans les autres combinaisons du sucre avec les bases, comme un corps essentiel et déterminant réellement la nature du composé. Je crois qu'il faut admettre qu'avec des corps de la nature du sucre, l'eau joue le rôle et tient la place d'un oxide puissant, assez puissant pour ne pouvoir être que difficilement remplacé par d'autres bases. Mais alors, pour rester fidèles aux règles ordinaires, devons-nous considérer comme un équivalent de sucre la quantité qui se trouve combinée avec un seul équivalent de base, cette base étant l'eau ou un oxide métallique ? Cela est évidemment impossible, car alors le sucre candi deviendra  $C^{12} H^9 O^4 \frac{1}{2}$ ,  $H^9 O$  ; le saccharate de baryte contiendra  $\frac{1}{2}$  atome de baryte, la combinaison avec le sel  $\frac{1}{4}$  d'atome de chlorure de sodium, plus des quantités d'eau fractionnaires. Afin de conserver au corps de la nature du sucre une simplicité, au moins commode, il me semble convenable de prendre provisoirement, pour l'équivalent de ces corps, la plus forte quantité de matière organique qui se combine avec un atome de base métallique. Pour le sucre ordinaire, cette quantité se rencontre dans sa combinaison avec le sel marin. Les formules suivantes exprimeront donc les combinaisons qui viennent successivement de nous occuper.

$C^{48} H^{44} O^{22}$	sucré ordinaire,
$C^{48} H^{42} O^{21}, Cl^2 Na$	saccharate de chlorure de sodium,
$C^{48} H^{44} O^{22}, 2 Ba O$	saccharate de baryte,
$C^{48} H^{56} O^{18}, 4 Pb O$	saccharate de plomb.

En ayant égard aux considérations qui précèdent, sur le rôle essentiel de l'eau dans les composés de cette na-

ture, on remarquera que trois de ces combinaisons renferment un nombre égal d'équivalens basiques.



Quant au saccharate de baryte [ $\text{C}^{48} \text{H}^{56} \text{O}^{18} (2 \text{Ba O} + 4 \text{H}^2 \text{O})$ ], il s'écarte de cette série, puisque la baryte n'y remplace pas d'eau; il eût peut-être paru plus simple qu'il en fût autrement; cependant, quand on réfléchit à l'affinité si énergique de la baryte pour l'eau, ne semble-t-il pas qu'en présence d'un acide aussi faible que le sucre, la baryte doit se maintenir à l'état d'hydrate, et former un composé dans lequel 2 équivalens d'hydrate de baryte [ $2 (\text{Ba O}, \text{H}^2 \text{O})$ ] remplacent 2 équivalens d'eau appartenant à la matière organique? En accueillant cette hypothèse, le saccharate de baryte rentre alors dans la série précédente.

Le poids atomique élevé, que présentent la plupart des produits organiques naturels bien étudiés, rend d'ailleurs très vraisemblable la détermination du poids atomique du sucre telle que je viens de l'établir. On remarque en effet que les matières grasses, les huiles essentielles, les résines, les alcalis végétaux, etc., offrent ce caractère d'une manière marquée: on voit, au contraire, le poids atomique décroître à mesure que ces substances se transforment en d'autres produits, qui manifestent d'ailleurs des affinités chimiques d'autant plus développées, qu'ils s'écartent davantage des corps primitifs.

Enfin, les modifications que je propose de faire subir à la formule qui doit représenter le sucre ordinaire, me

paraissent appuyées encore par l'ensemble des faits que m'a présentés le sucre d'amidon ou de diabète, dont nous allons maintenant nous occuper d'une manière spéciale.

---

*Sucres autres que le sucre ordinaire.* On sait que l'amidon soumis à diverses influences se change en un sucre fermentescible, très différent du sucre dont j'ai viens de parler. La diastase, ce principe actif si singulier qu'on rencontre dans l'orge germé, l'acide sulfurique étendu, et beaucoup d'autres acides, opèrent, à l'aide de la chaleur, cette remarquable transformation.

Le sucre qui existe dans l'urine des diabétiques se confond, par l'ensemble de ses caractères, avec le sucre extrait de l'amidon : pendant long-temps, je pourrais même dire jusqu'à ce jour, les chimistes ont regardé comme étant aussi de la même nature que le sucre d'amidon, le sucre qu'on extrait des raisins, des divers végétaux sucrés et acides; le sucre de miel, le sucre qui résulte de l'action modifiante que les acides exercent sur le sucre ordinaire, en un mot, tous les sucres fermentescibles autres que ce dernier, ont été regardés par eux comme des produits identiques, et ont été confondus et désignés indistinctement sous les noms devenus génériques de sucre d'amidon ou de sucre de raisins.

On ne peut nier, pour ces différens corps, l'existence d'un grand nombre de caractères communs qui ont dû frapper d'abord les observateurs et qui justifient la classification qu'ils ont adoptée. Mais il faut convenir aussi que ce groupement, tout séduisant qu'il est par sa sim-

plicité, ne satisfait pas à quelques égards aux exigences nouvelles de la science. On se rappelle en effet que M. Biot en étudiant l'action qu'exerce sur plusieurs substances organiques un rayon de lumière polarisée qui traverse leurs dissolutions, a montré que la déviation du plan de polarisation produite par les divers sucres dont je viens de parler, ne permet pas d'admettre que la constitution moléculaire qu'ils présentent est la même pour tous. Il a vu, en effet, que le sucre obtenu au moyen de l'amidon, soit à l'aide de la diastase, soit par l'acide sulfurique, présente toujours la déviation à droite, comme le sucre ordinaire, mais avec une intensité moindre, mesurée par M. Biot avec sa précision habituelle. Le sucre qu'on extrait des raisins à l'état liquide, le sucre ordinaire modifié par les acides ou par une fermentation incomplète, offrent une rotation inverse, c'est-à-dire, font dévier vers la gauche de l'observateur le plan de polarisation. Le sucre de diabète agit comme le sucre d'amidon. M. Biot a remarqué en outre que quand le sucre de raisins devient solide en cristallisant, le sens de la rotation change, car sa dissolution prend alors la rotation à droite, comme fait le sucre d'amidon avec lequel il devient alors probablement identique.

Les faits découverts par M. Biot méritent assurément de fixer au plus haut degré l'attention des chimistes. Comme il n'est pas permis de concevoir le plus léger doute sur l'exactitude et sur l'interprétation des résultats obtenus par cet illustre physicien, comme d'ailleurs le caractère optique dont il se sert est un caractère moléculaire, qui doit par conséquent avoir une liaison intime avec les propriétés chimiques des corps, il faut désormais avoir égard

aux phénomènes que présente la rotation circulaire avant de se prononcer sur l'identité des sucres qu'on a jusqu'à présent confondus ; mais d'un autre côté, puisque ces phénomènes ont précédé pour nous tous les autres caractères distinctifs, tout en déclinant l'insuffisance actuelle de nos moyens d'investigation, nous ne devons pas attacher aux différences qu'ils établissent une importance trop exclusive. M. Biot a mis entre nos mains un réactif nouveau, d'une très grande sensibilité, mais il pourrait assurément adresser aux chimistes des reproches fondés, si au lieu d'accueillir les conséquences que ce réactif leur fournit avec la sage réserve qui doit précéder l'adoption de toutes les vérités scientifiques, ils allaient attacher une valeur inconsidérée et non justifiée par d'autres caractères aux déductions qu'on en peut tirer touchant la constitution moléculaire des substances organiques.

Persuadé de la justesse de cette opinion, et n'ayant aucun fait chimique qui me permette d'établir une différence entre le sucre d'amidon, le sucre de raisins, liquide ou solide, etc., je réserverai cette question pour la traiter plus tard, tout en ayant soin dès à présent de donner le nom de sucre d'amidon seulement au sucre obtenu au moyen de l'amidon, et d'observer la même précaution pour les autres sucres provenant de diverses origines ; le but que je me suis proposé dans cette partie de mon travail est de chercher à éclaircir la nature de ces corps, par l'étude approfondie des propriétés qui leur sont communes : c'est seulement quand ces propriétés seront bien connues qu'on pourra peut-être observer aussi par des caractères chimiques les différences qu'ils présentent sous l'influence de la lumière polarisée.

*Sucre d'amidon et sucre de diabète.* On rencontre maintenant , dans le commerce , du sucre d'amidon solide , blanc , présentant un état de pureté suffisant pour qu'il puisse servir pour la plupart des recherches de laboratoire. Ce sucre , préparé à Ruelle à l'aide de l'orge germé , par un procédé dû à M. Chaussenot , a singulièrement facilité mes recherches , par suite de son abondance et du bas prix auquel il revient. Je l'ai employé toutes les fois qu'il ne s'est pas agi d'expériences exigeant une très grande précision.

Dans le courant de l'année 1835 , deux cas remarquables de diabète sucré se sont présentés successivement à l'hôpital de la Charité ; j'ai dû à l'obligeance de M. Rayer , médecin de cet hôpital , la faculté de pouvoir extraire des urines de ces malades une grande quantité de sucre qu'il m'a été facile d'obtenir doué d'une pureté parfaite. Après avoir constaté l'identité du sucre d'amidon avec le sucre de diabète , j'ai fait usage de ce dernier pour les recherches analytiques concernant leur constitution commune.

Comme la maladie si singulière dans laquelle ce sucre se rencontre est assez rare , qu'on me permette de dire un mot sur son caractère essentiel , sur la nature des urines.

Les urines de ces deux diabétiques étaient limpides , presque incolores , neutres au papier de tournesol. L'urée et la plupart des substances salines qui se trouvent dans les urines saines avaient disparu. L'une d'elles ne contenait pour ainsi dire que du sucre ; l'autre renfermait en outre une forte proportion de sel marin. En les évaporant doucement , à feu nu , en consistance de sirop , au

bout de quelques jours d'abandon, elles se prenaient en une masse cristalline, d'un jaune très clair; il était par conséquent inutile d'employer, pour avoir le sucre, le mode d'extraction indiqué par MM. Thenard et Dupuytren, lequel consiste à se débarrasser d'une partie des matières étrangères en les précipitant par le sous-acétate de plomb.

L'une de ces urines contenait 10 pour 100 de sucre; par suite de l'abondante sécrétion de ce liquide particulière à cette maladie, j'ai pu souvent, en traitant l'urine d'une même journée, en obtenir plus de 2 kilogrammes de sucre.

Pour purifier le sucre obtenu d'abord par la simple évaporation de l'urine, on le traite par l'alcool. En le délayant dans ce liquide, employé à la température ordinaire, et en lui faisant subir une sorte de terrage après l'avoir placé dans un entonnoir ou dans l'appareil de déplacement de M. Robiquet, on le dépouille peu à peu de la matière colorante et des produits étrangers qu'il renferme en petite quantité; le sucre blanc qui reste est alors dissous dans l'alcool à l'aide de la chaleur, et au bout de quelques jours il se précipite sous la forme de cristaux mamelonnés d'une blancheur parfaite. L'addition d'une petite quantité d'éther sulfurique à cette dissolution alcoolique facilite beaucoup la précipitation du sucre à l'état de pureté.

Le sucre de diabète ainsi préparé ne laisse aucun résidu par l'incinération; par son mélange avec le sel marin, il fournit très facilement une combinaison qui donne des cristaux d'une netteté et d'un volume remarquables: je n'ai jamais obtenu ni vu du sucre d'amidon ou du sucre

de raisins présentant à un degré aussi marqué les caractères d'un produit pur.

Depuis long-temps les chimistes considèrent ce sucre comme identique avec le sucre d'amidon ; toutes les propriétés qu'il possède s'accordent en effet si bien avec cette manière de voir qu'elle a été adoptée généralement, sans avoir eu égard aux résultats obtenus par un observateur fort habile, M. Prout, qui seul a analysé le sucre de diabète, et qui n'est pas arrivé à des résultats concluans pour décider cette question d'identité. M. Prout, en effet, a trouvé que ce sucre renfermait 36 à 40 pour 100 de carbone, et par conséquent 54 à 60 d'hydrogène et d'oxygène combinés dans le même rapport que dans l'eau (1). Bien que M. Prout dise : « qu'il pense que le sucre diabétique « appartient en général à la variété du sucre de miel, » cette analyse demandait à être refaite.

Les résultats suivans ont été obtenus en employant du sucre très blanc, provenant de divers traitemens. J'ai eu la précaution de le faire cristalliser dans l'eau, afin de chasser plus complètement l'alcool qu'il aurait pu retenir après sa précipitation de ce dernier liquide ; je l'ai ensuite privé de l'eau hygrométrique, en le maintenant pendant plusieurs jours dans le vide sec à la température ordinaire. J'ai obtenu :

---

(1) Dr Prout on the ultimate composition of simple alimentary substances, etc. (Philosophical transaction of the royal society of London, for year 1827.)

	(1)	(2)	(3)
Carbone . . . . .	36,4	36,8	36,7
Hydrogène . . . . .	7,4	»	7,3
Oxigène . . . . .	56,2	»	56,0
	<hr/>		
	100,0		100,0

Ces analyses s'accordent aussi bien qu'on peut le désirer, avec la formule suivante, par laquelle on représente la composition du sucre d'amidon et celle du sucre de raisins.

C <sup>24</sup> . . . . .	917,24	36,8
H <sup>28</sup> . . . . .	174,70	7,0
O <sup>14</sup> . . . . .	1400,00	56,2
	<hr/>	
	2491,94	100,0

Cette formule a été déduite des analyses de MM. de Saussure, Prout et Guérin-Varry sur les sucres de raisins, d'amidon et de miel.

Je rapporte ici ces analyses :

	Sucre de raisin.	Sucre d'amidon.			Sucre de miel.	
Anal. par M. de Saussure.	M. de Saussure.	M. Prout.	M. Guérin.	M. Guérin.	M. Prout.	
Carbone	36,71	37,29	36,2	36,47	36,30	36,36
Hydrog.	6,78	6,84	63,8	7,03	7,20	63,64
Oxigène	56,51	55,87		eau		

Il est donc bien établi que le sucre de diabète offre la même composition élémentaire que ces différents sucres.

	(1)	(2)	(3)
Matière . . . . .	0,400	0,402	0,432
Acide carbonique . . . . .	0,525	0,535	0,574
Eau . . . . .	0,270	perdue	0,285

J'ai trouvé d'ailleurs que desséché dans le vide à la température de  $140^{\circ}$  il perd 9,1 d'eau pour cent (1).

Le sucre de raisin, séché dans les mêmes circonstances m'a donné 9,0 (2).

M. Guérin a constaté que le sucre d'amidon éprouvait une perte de 9,44.

Or si l'on admet que  $C^{24} H^{32} O^{14}$  perd 2 at. d'eau sous l'influence de la chaleur, c'est-à-dire se transforme en  $C^{24} H^{32} O^{12}$ , on trouve par le calcul la perte égale à 9,0; cette similitude de résultats confirme donc aussi l'identité de composition présentée par ces différents sucres.

Le sucre de diabète, le sucre d'amidon et le sucre de raisins possèdent en outre la propriété de se combiner avec le sel marin; le corps qu'on obtient au moyen de ces différents sucres possède la même composition élémentaire, ainsi que je vais l'établir.

On se rappelle que M. Calloud, pharmacien à Annecy, a le premier fait connaître cette combinaison saline qu'il obtint par la simple évaporation d'une urine diabétique. Dans le mémoire qu'il a publié en 1825 (3) sur ce sujet, il annonce que les autres sucres, sauf le sucre de raisins, ne peuvent pas se combiner avec le chlorure de sodium; j'ai déjà montré que cette assertion n'est pas fondée à l'égard du sucre ordinaire et j'ai donné la composition de la substance que j'ai obtenue. M. Brun-

(1) 1,112 sucre de diabète donnent 1,015 après avoir été chauffés deux fois à  $140^{\circ}$  dans le vide.

(2) 2,314 sucre de raisins laissent 2,107.

(3) Journal de Pharmacie, année 1825, t. II, page 562.

ner dans ces derniers temps a produit et étudié une combinaison identique avec celle que M. Calloud a fait connaître, et il l'a préparée au moyen du sucre d'amidon.

La facilité singulière avec laquelle on obtient ce composé en employant le sucre de diabète m'a permis de l'étudier avec soin. Son analyse était d'un grand poids, tant pour déterminer l'équivalent de ce sucre et celui de ses analogues, que pour établir le rapport qu'il présente par sa comparaison avec le sucre ordinaire.

M. Calloud l'a admis formé de :

8,3 chlorure de sodium ,
91,7 sucre.
<hr style="width: 100%;"/>
100,0

Je pense que cette analyse lui a été fournie par un produit impur, car voici les quantités de sel marin pour o/o obtenues, au moyen de produits qui provenaient de différentes préparations; ces produits étaient d'ailleurs d'une évidente pureté.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Chlorure de sodium	13,0	13,2	13,0	12,8	13,1

Il est possible encore que quelque erreur se soit glissée dans les résultats peu détaillés publiés par M. Calloud, car M. Dumas ayant bien voulu me remettre des cristaux volumineux de cette même combinaison préparée par

---

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Matière . . .	0,752	0,943	0,768	1,448	0,470
Sel marin . . .	0,098	0,125	0,100	0,185	0,062

M. Calloud lui-même, j'ai trouvé qu'ils contenaient aussi 13,0 de sel marin.

L'analyse élémentaire de cette combinaison se fait aisément au moyen de l'oxide de cuivre ; elle m'a fourni :

	(1)	(2)
Carbone . . . . .	33,3	33,4
Hydrogène . . . . .	5,9	6,0

Entin j'ai trouvé que ce composé renferme 8,0 (3) de chlore, lequel se trouve alors combiné en totalité avec le sodium.

La formule qui s'accorde le mieux avec ces diverses déterminations est la suivante :

C <sup>48</sup> . . . . .	1836,4	33,4	
H <sup>52</sup> . . . . .	324,4	5,9	
O <sup>26</sup> . . . . .	2600,0	47,4	
Cl <sup>3</sup> . . . . .	442,6	} 13,3 = 8,0 chlore.	
Na . . . . .	290,8		
	<hr/>		
	5494,4	100,0	

J'ajouterai qu'en chauffant ce saccharate de chlorure de sodium à 140° j'ai trouvé qu'il perdait 6,5 d'eau ; or en retranchant de la formule précédente 3 atomes d'eau, le calcul donne 6,1 pour représenter cette perte.

---

	(1)	(2)	(3)
Matière . . . . .	0,628	0,5970	0,931 matière ,
Acide carbonique . .	0,758	0,713	0,13 chlorure d'argent.
Eau . . . . .	0,337	0,319	

Les résultats auxquels je suis arrivé pour établir la nature de ce composé ont été obtenus avant la publication d'un travail fait en 1835 par M. Brunner, de Berne, sur le sucre d'amidon (1). Ce chimiste a préparé au moyen de ce sucre et du sel marin un composé identique avec celui dont je viens de donner l'analyse. Je m'en suis assuré en produisant le même corps avec le sucre d'amidon, et d'ailleurs la détermination du sel marin faite par M. Brunner ne laisse pas de doute à cet égard, car de cinq analyses qui diffèrent très peu entre elles il a tiré une moyenne qui tend à admettre 13,552 de chlorure de sodium dans 100 parties du composé.

Mais l'accord que présentent les analyses de M. Brunner et les miennes à l'égard du sel marin cesse d'exister pour le rapport des élémens combustibles; M. Brunner en effet, en recherchant la composition du sucre fournie par ses analyses après l'élimination du sel marin par le calcul, a obtenu les nombres suivans pour représenter en centièmes la composition de ce sucre :

Carbone. . . .	59,92	40,595	40,632	40,638	41,059	40,556	40,274
Hydrogène . .	6,82	6,729	6,719	6,866	6,282	6,700	6,925

Or le même calcul déduit de mes analyses donne :

Carbone. . . . .	38,5
Hydrogène. . . . .	6,8
Oxigène. . . . .	54,7
	100,0

---

(1) Annales de Phys. et de Chimie de Poggendorf, 1835, n° 2,

On conçoit que cette divergence de résultats a dû me préoccuper d'autant plus que M. Brunner en a tiré des conséquences sur le poids atomique du sucre d'amidon s'écartant beaucoup de celles auxquelles j'avais été conduit de mon côté par l'ensemble de mes expériences : M. Brunner, considérant que la formule  $C^2 H^2 O$  représente ses analyses, se demande si le sucre d'amidon ne serait pas un hydrate de carbone, et adopte pour le poids atomique de ce corps la formule  $C^{50} H^{50} O^{25}$ , qui exprime le poids du sucre combiné avec un atome de sel marin.

En admettant ces conséquences comme rigoureuses et nécessaires, il reste à examiner de quel côté peut être l'erreur.

Heureusement, cette recherche ne paraît pas difficile à faire. M. Brunner, peu content du procédé d'analyse organique employé maintenant par tous les chimistes, a cru devoir le remplacer par un procédé nouveau qui consiste à brûler la substance à analyser dans un courant d'oxygène, après l'avoir mélangée avec du quartz pur. Ce procédé donne en effet des résultats satisfaisants pour beaucoup de matières, car les analyses du sucre de cannes et de la maunite que donne M. Brunner, s'accordent avec les analyses faites par le procédé ordinaire. Mais on sait que si on met en présence, à une température élevée, du sel marin, de l'eau et de la silice, il se fait du silicate de soude et de l'acide chlorhydrique. C'est là une expérience classique qui se fait depuis long-temps dans tous les cours publics. Or comme deux de ces matières existent dans la combinaison qui nous

occupe, comme la troisième est ajoutée aux deux premières dans le procédé employé par M. Brunner, il est vraisemblable qu'il s'est formé de l'acide chlorhydrique, dont l'absorption par la potasse a occasionné la différence qui existe entre nos résultats, différence qui n'existerait probablement pas si M. Brunner avait brûlé, comme je l'ai fait, ses produits au moyen de l'oxide de cuivre.

Mais laissons cette petite critique que j'ai été obligé de faire à regret, pour établir par d'autres considérations l'équivalent des sucres de diabète et d'amidon, et probablement aussi des sucres de miel et de raisins.

On sait que l'oxide de plomb ne se combine pas avec ces sucres aussi facilement qu'avec le sucre ordinaire : « Par le contact de leurs dissolutions avec l'oxide de plomb, dit M. Berzelius, une portion de sucre se dissout instantanément, mais la combinaison basique est difficile à obtenir ; il est impossible de la chauffer jusqu'au point d'ébullition sans qu'elle devienne brune et répand une odeur de brûlé (1). » Je donnerai plus loin l'explication de ce phénomène.

C'est sans doute à cause de l'altération de ce sucre dans cette circonstance, qu'aucune recherche ayant pour but la détermination de son poids atomique n'a été faite ou publiée. Aussi est-il bien admis par tous les chimistes que la formule qui représente sa composition et que j'ai citée

(1) *Traité de Chimie*, t. v, p. 251.

plus haut , ne laisse rien préjuger relativement à cette détermination.

L'analyse de la combinaison avec le sel marin offre un premier acheminement vers la solution de cette question, sur laquelle les faits suivans paraissent jeter quelque lumière.

Le sucre d'amidon et ses analoges se combinent avec l'oxide de plomb quand on a soin de ne pas faire intervenir l'action de la chaleur. On obtient une combinaison de ces corps en versant dans une dissolution aqueuse de sucre une dissolution d'acétate de plomb ammoniacal. Le précipité qui tend à se former se redissout d'abord pendant un certain temps, puis devient permanent : on a soin de maintenir dans la liqueur un excès de sucre.

Le saccharate de plomb insoluble qui a pris naissance est lavé et desséché à la température ordinaire, en prenant les précautions habituelles pour éviter l'absorption de l'acide carbonique de l'air. Quand il ne perd plus d'eau dans le vide sec, on peut alors le chauffer à 150° dans le vide sans l'altérer : seulement de blanc qu'il est quand il se précipite, il devient jaunâtre.

Ce sel contient :

	(1)	(2)
Oxide de plomb . . . . .	66,0	66,4
Carbone . . . . .	14,1	
Hydrogène . . . . .	2,1	

(1)	(1)	(2)
0,340 matière.	1,423 matière.	0,842 matière.
0,305 sulfate de plomb.	0,729 acide carboniq.	0,760 sulfate de plomb.
	0,274 eau.	

Ces résultats s'accordent avec la formule suivante :

C <sup>48</sup> . . . . .	1836,4	14,6
H <sup>42</sup> . . . . .	262,0	2,0
O <sup>21</sup> . . . . .	2100,0	16,9
6 Pb O . . . . .	8367,0	66,5
	<hr/>	
	12565,4	100,0

Cette combinaison avec l'oxide de plomb n'est pas d'ailleurs le seul composé salin qu'on puisse obtenir avec la variété de sucre qui nous occupe. La baryte et la chaux peuvent s'y unir, mais dans des circonstances très particulières qui m'obligent à ne donner que plus loin le procédé à suivre pour leur préparation ; la composition présentée par ces corps, s'accorde avec les formules suivantes :

C<sup>48</sup> H<sup>42</sup> O<sup>21</sup> 3 Ba O, 7 H<sup>2</sup> O saccharate de baryte ;

C<sup>48</sup> H<sup>42</sup> O<sup>21</sup> 3 Ca O, 7 H<sup>2</sup> O saccharate de chaux.

Ainsi, comme on va le voir par un examen plus attentif, ces sels renfermeraient toute l'eau que contient le sucre d'amidon à l'état cristallisé ; mais les difficultés que présente leur préparation peuvent laisser quelques doutes sur la quantité exacte d'eau qu'ils contiennent : comme cette incertitude n'existe pas à l'égard des rapports que la base minérale et le sucre présentent, l'on peut admettre que le même poids de ce dernier corps se combine tantôt avec trois équivalens de base, tantôt avec six équivalens, ainsi que cela résulte des analyses qui précèdent. Le mode de préparation du composé formé

avec l'oxide de plomb est peut-être la cause de cette différence , ce composé se produisant dans les circonstances les plus favorables à l'union d'une grande quantité d'oxide de plomb.

Or, si nous réunissons les divers élémens qui nous ont servi à rechercher l'équivalent de sucre d'amidon ; si nous nous rappelons que la composition élémentaire de ce corps à l'état cristallisé est représentée par la formule ,  $C^{24} H^{28} O^{14}$  et par  $C^{24} H^{24} O^{12}$  lorsqu'il a perdu 9 pour 100 d'eau sous l'influence de la chaleur seule , ainsi que nous l'avons établi , nous sommes conduits à admettre les formules suivantes comme représentant ce sucre dans ses différens états :

$C^{48} H^{42} O^{21}$ , 7 $H^2 O$	sucre d'amidon cristallisé ;
$C^{48} H^{42} O^{21}$ , 3 $H^2 O$	sucre desséché à 130° ;
$C^{48} H^{42} O^{21}$ , $Ch^2 Na$ , 5 $H^2 O$	composé de sucre d'amidon et de sel marin ;
$C^{48} H^{42} O^{21}$ , $Ch^2 Na$ , 2 $H^2 O$	le même desséché à 130° ;
$C^{48} H^{42} O^{21}$ , 6 $Pb O$	saccharate de plomb ;
$C^{48} H^{42} O^{21}$ , 3 $Ba O$ , 7 $H^2 O$	saccharate de baryte ;
$C^{48} H^{42} O^{21}$ , 3 $Ca O$ , 7 $H^2 O$	saccharate de chaux.

En jetant les yeux sur ce tableau et en le comparant à celui qui représente le sucre ordinaire et ses combinaisons , il est facile d'apprécier les différences qui existent entre les deux variétés de sucre qui viennent de nous occuper , sous le rapport de leur composition élémentaire.

On voit, en effet, ainsi que cela est établi depuis long-

temps, que le sucre ordinaire ( $C^{48} H^{44} O^{33}$ ) peut être considéré comme différant par de l'eau en moins du sucre d'amidon ( $C^{48} H^{56} O^{38}$ ), lorsqu'on prend ces deux corps à l'état cristallisé.

Ce dernier sucre peut seul, sous l'influence de la chaleur, abandonner une certaine quantité d'eau ; il devient alors  $C^{48} H^{48} O^{24}$ . Tous les deux se combinent avec l'oxide de plomb ; et on peut admettre qu'ils perdent dans cette circonstance toute l'eau qu'ils peuvent abandonner sans qu'il s'opère de changement dans leur constitution : on voit d'ailleurs que l'un se combine avec quatre atomes d'oxide de plomb, tandis que l'autre se combine avec six, puisque  $C^{48} H^{56} O^{38}$ ,  $4PbO$  représente le saccharate formé par le sucre ordinaire, et  $C^{48} H^{42} O^{21}$ ,  $6PbO$  le composé correspondant que produit le sucre d'amidon. De telle sorte que si, au lieu de prendre la substance organique comme unité, on prenait la base minérale, on serait conduit à admettre pour ce dernier sucre un poids atomique plus faible que pour le premier ; ce qui serait conforme aux circonstances dans lesquelles ces corps se rencontrent ou se produisent.

On voit encore que le même rapport de 4 à 6 ou de 2 à 3 se maintient dans les composés barytiques formés par les deux sucres ; car le saccharate de baryte du sucre ordinaire est  $C^{48} H^{44} O^{22}$ ,  $2BaO$ , celui du sucre d'amidon étant  $C^{48} H^{56} O^{28}$ ,  $3BaO$ . Enfin, en admettant le rôle basique de l'eau, on trouve encore la même relation lorsque chacun de ces corps s'unit au chlorure de sodium, bien que chacune de ces combinaisons ne contienne qu'un seul atome de base minérale :

$C^{48} H^{56} O^{18}$ ,  $Ch^2 Na$ ,  $3 H^2 O$  composé de sucre ordinaire  
et de sel marin.

$C^{48} H^{42} O^{21}$ ,  $Ch^2 Na$ ,  $5 H^2 O$  composé correspondant du  
sucre d'amidon.

On peut admettre d'ailleurs que ces sels correspondent aux sels de plomb produits respectivement par leurs acides.

Ces différentes relations me paraissent d'une grande simplicité et détruisent la complication apparente que semble offrir au premier abord la nature des formules que je propose de substituer aux anciennes. En négligeant toutes les considérations accessoires, je ne crois pas d'ailleurs qu'il soit possible de donner, pour le moment, une interprétation plus rigoureuse des résultats analytiques consignés dans mon travail, alors même qu'on ne maintiendrait plus la relation naturelle qui existe entre le sucre ordinaire et le sucre d'amidon.

Cette relation étant conservée, les caractères différentiels n'en deviennent d'ailleurs que plus importants à constater. C'est à ce titre que je crois devoir appeler toute l'attention des chimistes sur les phénomènes relatifs au sucre d'amidon dont je vais les entretenir, maintenant que la composition des deux variétés de sucre me paraît convenablement fixée.

En décrivant les propriétés du sucre ordinaire, j'ai montré combien il était facile de le combiner avec les bases alcalines; j'ai établi que le sucre dans les sels qu'il produit par cette union, ne perd aucune de ses propriétés habituelles.

Le sucre d'amidon et tous les sucres fermentescibles connus, autres que le sucre ordinaire, se comportent d'une manière bien différente par leur contact avec ces mêmes alcalis. Il se manifeste, dans cette circonstance, des phénomènes d'un intérêt puissant qui établissent entre les diverses matières sucrées une ligne de séparation des plus tranchées.

On sait depuis long-temps que les dissolutions de sucre d'amidon et de ses analogues brunissent fortement sous l'influence des alcalis, surtout quand on vient à élever la température du mélange; l'oxide de plomb lui-même se comporte à cet égard comme un alcali. Quelle est la nature de l'altération que subit le sucre d'amidon dans cette circonstance? telle est la question que je me suis efforcé de résoudre.

Ainsi que le sucre ordinaire, le sucre d'amidon dissout, en présence de l'eau, une grande quantité de chaux, de baryte, de strontiane. Quelle que soit la pureté du sucre employé, la dissolution, faite peu à peu à la température ordinaire, prend toujours une couleur jaune qui se fonce avec le temps, même en l'abritant de tout contact avec l'air. Évaporée dans le vide immédiatement après sa préparation, elle laisse une masse cassante, translucide, qui contient de 18 à 20 pour o/o de chaux si on a fait usage de cet alcali. Avant de reconnaître que ce produit ne devait pas présenter une composition constante, je l'ai analysé bien des fois après l'avoir préparé, soit comme je viens de le dire, soit en le précipitant au moyen de l'alcool de sa dissolution aqueuse. La majeure partie du sucre qu'il contient n'a pas subi d'altération.

Mais si, au lieu d'être ainsi évaporée dans le vide aussitôt après sa préparation, cette même dissolution alcaline est abandonnée à elle-même pendant quelque temps, les propriétés caustiques qu'elle présente s'affaiblissent peu à peu; au bout d'un mois de conservation, par exemple, l'alcali, qui d'abord se comportait comme s'il était libre, et qui par conséquent pouvait être séparé au moyen de l'acide carbonique, n'est plus précipitable par un courant de ce gaz. En se servant de l'acide oxalique, non en excès, pour enlever la chaux, on obtient une liqueur fortement acide au papier de tournesol, laquelle, sous l'influence de la levure de bière, ne donne plus aucun signe de fermentation.

Le sucre employé a donc été détruit, et ses élémens ont donné naissance à un acide énergique saturant complètement l'alcali dont la présence a déterminé sa formation, et avec lequel il a formé un sel soluble dans l'eau.

Comme il est difficile de distinguer l'époque à laquelle la transformation du sucre en ce nouvel acide est complète, et comme le sel de chaux qui se forme ne paraît pas susceptible de cristalliser, il convient de faire usage de sous-acétate de plomb pour opérer la séparation de ces produits. Le sucre, en effet, ne précipite pas au moyen de ce réactif, tandis que l'acide auquel il a donné naissance, neutralisé par une base, fournit un précipité blanc, volumineux, d'un isolement facile: c'est un composé basique formé par cet acide et l'oxide de plomb. En traitant ce sel par l'acide sulfhydrique, on obtient alors l'acide pur à l'état de liberté.

N'ayant pas encore fait de cet acide une étude conve-

nable, je dirai seulement qu'il est extrêmement soluble dans l'eau; desséché dans le vide, il fournit une masse incristallisable, ayant l'aspect du tannin; à l'état sec, il attire fortement l'humidité de l'air; il se décompose quand on le soumet à une température supérieure à 100°; il laisse dégager beaucoup d'eau en brunissant fortement; sa saveur acide est très franche, et les sels qu'il forme, qui sont neutres au papier de tournesol quand ils résultent de sa combinaison avec les alcalis, m'ont paru tous solubles dans l'eau, à l'exception du sel de plomb qui peut servir à sa préparation.

Dans l'embarras dans lequel je me trouve pour donner un nom convenable à cet acide, je proposerai le nom d'acide *kalisaccharique*, qui rappelle quelque chose de son origine.

Je n'ai pas encore déterminé la composition élémentaire de l'acide à l'état libre; mais j'ai analysé le kalisaccharate de plomb obtenu par le sous-acétate de cette base.

J'ai obtenu les résultats suivans :

	(1)	(2)	(3)
Oxide de plomb . . . .	69,3	70,5	70,0
Carbone . . . . .	14,8		14,2
Hydrogène . . . . .	1,9		

---

(1) Matière . . . . .	0,336	(2) 0,839 matière,
Sulfate de plomb . . .	0,317	0,805 sulfate de plomb.
Matière . . . . .	0,813	(3) 0,436 matière,
Acide carbonique . . .	0,437	0,418 sulfate de plomb,
Eau . . . . .	0,144	1,000 la même,
		0,515 acide carbonique.

Plusieurs autres analyses s'accordent, ainsi que celles qui précèdent, avec la formule suivante :

C <sup>48</sup> .....	1836,4	15,4
H <sup>50</sup> .....	187,1	1,5
O <sup>15</sup> .....	1500,0	12,8
6 Pb O.....	8367,0	70,3
	<hr/>	
	11870,5	100,0

Or, cette formule établit d'une manière nette le sens de la réaction qui a produit cet acide. En la rapprochant, en effet, de la formule C<sup>48</sup> H<sup>42</sup> O<sup>21</sup>, qui représente le sucre d'amidon anhydre, on voit qu'elle en diffère par 6 atomes d'eau en moins. Ainsi ce sucre, pour se transformer en acide kalisaccharique, a perdu simplement une certaine quantité d'hydrogène et d'oxygène à l'état d'eau.

Mais cet acide n'est pas le seul corps qui prenne naissance par suite du contact du sucre d'amidon avec les alcalis ; j'ai supposé jusqu'ici que l'action s'était accomplie à froid, d'une manière spontanée ou avec le seul concours du temps, en présence d'une quantité d'eau assez considérable. Mais par l'intervention de la chaleur, d'autres phénomènes apparaissent et avec eux un autre produit.

Si, par exemple, on vient à mélanger une dissolution chaude et saturée d'hydrate de baryte avec du sucre d'amidon fondu à 100° dans son eau de cristallisation, une réaction des plus vives ne tarde pas à se manifester ; la température de la masse s'élève tellement, qu'une partie du mélange est souvent projetée en dehors du vase qui la contient, par suite du dégagement subit d'une

grande quantité de vapeur d'eau : ce phénomène s'accomplit toujours quand à la baryte ou à la chaux on substitue la potasse ou la soude.

En même temps, le produit qui résulte de la réaction prend une teinte brune qui devient très intense quand on continue à maintenir la température élevée. Si, au contraire, l'opération est arrêtée plus tôt, l'acide kalisaccharique a pris surtout naissance, et c'est là un moyen sûr et rapide de l'obtenir, quand bien même la liqueur se trouve colorée en brun ; car le sous-acétate de plomb, ajouté par fractions, précipite d'abord le produit colorant.

Mais si, comme je le suppose ici, on a développé la teinte noire du mélange en prolongeant l'action de la chaleur, on trouve qu'il se comporte sous l'influence des réactifs d'une manière toute particulière. En effet, on obtient au moyen de l'eau une dissolution brune, laquelle, après avoir été neutralisée par un acide, précipite en brun, non seulement par le sous-acétate, mais aussi par l'acétate neutre et l'azotate de plomb ; le sulfate de cuivre y fait naître aussi un précipité brun abondant. Enfin, en y versant de l'acide chlorhydrique en excès, on fait naître un dépôt noir, floconneux, qu'on peut isoler par fractions et laver avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, et qui ressemble, pour l'aspect, à l'acide ulmique.

Mais son analyse démontre qu'il est distinct de ce dernier acide ; j'ai obtenu les nombres suivans :

	(1)	(2)
Carbone.....	62,9	62,0
Hydrogène.....	5,3	5,4

tandis que l'acide ulmique renferme seulement 57,64 de carbone.

Or, les résultats fournis par l'analyse de cet acide devraient être représentés par la formule ,

C <sup>48</sup> .....	1836,4	62,0
H <sup>20</sup> .....	124,7	4,2
O <sup>10</sup> .....	1000,0	34,8
	<hr/>	
	2961,1	100,0

Si la détermination de l'hydrogène ne s'écartait pas d'un centième du nombre exigé par la formule qui précède ; la difficulté que présente la purification de ce corps est peut-être cause de cette divergence.

Une circonstance particulière pourrait d'ailleurs engager à admettre cette formule pour représenter la composition de cet acide, sauf vérification ultérieure. M. Svanberg (3) a fait connaître un acide noir qu'il obtient en traitant par la potasse caustique l'acide particulier que contient le cachou ; quand j'eus connaissance du travail de M. Svanberg, l'analogie de cet acide noir, auquel il a donné le nom d'acide japonais, avec le pro-

(1) 0,329 matière ,  
0,159 eau ,  
0,748 acide carbonique.

(2) 0,394 matière ,  
0,890 acide carbonique ,  
0,195 eau.

(3) Répertoire de Chim. et de Phys. de M. Gauthier de Claubry, t. 1, p. 106.

duit que j'avais étudié, me frappa. L'acide japonais, en effet, se produit aussi par l'action des alcalis sur un corps qui, comme le sucre, contient l'hydrogène et l'oxygène dans les rapports qui constituent l'eau. On le précipite aussi à l'aide d'un acide de sa combinaison avec l'alcali employé. Son analyse a donné,

Carbone.....	62,19
Hydrogène.....	4,26
Oxygène.....	33,55
	<hr/>
	100,00

Sa composition s'accorde donc avec la formule qui précède. M. Svanberg admet de plus que la combinaison de cet acide avec l'oxide d'argent, est représentée par la formule  $C^{16} H^{16} O^8$ , Ago; quelques analyses, tentées par moi sur le sel de cuivre, m'ont fourni des résultats s'accordant assez bien avec cette détermination.

D'un autre côté, cette différence que présente la détermination de l'hydrogène dans ces analyses, et aussi une propriété saillante de l'acide que j'ai produit au moyen du sucre, laissent dans le doute sur cette identité. Cette propriété consiste en l'extrême solubilité de cet acide dans l'alcool concentré. Or, dans le mémoire de M. Svanberg, il est dit que l'acide japonais est difficilement soluble dans ce liquide. Si cette propriété a été bien constatée par l'auteur du mémoire, elle offre un caractère distinctif pour séparer les produits dont il s'agit ici.

Enfin, lors de la production des deux acides que forme le sucre d'amidon par son contact avec les alcalis, j'ai constamment remarqué l'existence d'un corps non vola-

til qui réduit à froid les sels d'argent avec une facilité singulière. Je ne connais aucun corps qui opère cette réduction d'une manière aussi instantanée. Si ce corps avait quelque analogie de composition avec l'acide formique, on concevrait aisément la formation d'un produit complémentaire contenant, relativement aux autres élémens, plus d'hydrogène que n'en renferme le sucre ou l'acide japonique du cachou.

Je regrette de laisser ainsi dans l'incertitude une question facile à résoudre par des expériences; mais, comme l'étude que je dois faire de ces produits et de ceux dont j'ai encore à parler dans ce Mémoire exigera sans doute encore beaucoup de temps, j'ai cru qu'il était utile de donner dès à présent les notions que je possède sur eux, comme étant immédiatement nécessaires à la connaissance plus parfaite de la nature des sucres.

Si on vient d'ailleurs à prouver que l'acide noir dont il vient d'être question offre réellement la composition que présente l'acide japonique, rien ne deviendrait plus facile à expliquer que sa formation, puisqu'il ne diffère du sucre et de l'acide kalisaccharique que par de l'eau en moins. L'action des alcalis sur le sucre de raisins présenterait donc trois phases bien distinctes : d'abord il y a combinaison, et je montrerai plus loin comment on peut isoler les sels formés qui renferment le sucre d'amidon inaltéré; ensuite il y a action décomposante et formation d'un premier acide; puis, sous l'influence prolongée de la chaleur d'un second acide, tous les deux ne différant du sucre que par de l'hydrogène et de l'oxygène que celui-ci perd dans le rapport et sous la forme de l'eau.

Ainsi, en prenant ces différens corps à l'état sec, on

voit que  $C^{48} H^{42} O^{21}$  (sucre d'amidon) devient d'abord  $C^{48} H^{50} O^{16}$  (acide kalisaccharique), puis deviendrait  $C^{48} H^{16} O^8$  (deuxième acide?), ou plutôt on voit que, sous l'influence prolongée des causes qui lui ont donné naissance, le premier corps qui se forme se transforme en un nouveau produit, doué comme lui des propriétés acides.

Ce dernier corps, quelle que soit sa composition, est digne d'un intérêt particulier; car il paraît se produire dans des circonstances variées, et être le résultat de la transformation finale d'un certain nombre de substances organiques; il y a lieu de croire que, dans plusieurs cas, il a été jusqu'à ce jour confondu avec l'acide ulmique. Il se produit, par exemple, quand on fait agir l'acide sulfurique concentré sur le sucre de cannes. Je reviendrai sur cette action.

Actuellement, que j'ai fait connaître l'action complexe que les alcalis exercent sur le sucre d'amidon, je demanderai aux chimistes si la science offre beaucoup d'exemples de transformations aussi singulières, aussi inattendues? Le sucre d'amidon est, à beaucoup d'égards, un corps doué d'une incontestable stabilité; les circonstances variées dans lesquelles il se produit, les agens énergiques mis en œuvre pour sa préparation, montrent qu'à l'état isolé les élémens qui le constituent sont maintenus unis par une force puissante. Les corps qui lui donnent naissance subissent leur transformation en absorbant les élémens de l'eau, et c'est ainsi qu'il se produit au moyen de l'amidon, du ligneux, de la gomme, du sucre de lait, etc. Et cependant nous voyons ce même corps, placé sous l'influence des alcalis, se détruire spontanément en perdant de l'eau, *et cela au*

*sein même de l'eau*, pour se transformer en un acide éphémère, d'une nature presque opposée à la sienne, lequel subit à son tour l'intervention décomposante des corps qui lui avaient donné naissance. Ces réactions, si nettes et si prochaines, me paraissent présenter un haut enseignement pour l'étude naturelle des produits végétaux, et je crois la force catalytique elle-même impuisante pour les expliquer.

J'ai dit que la présence de l'eau était nécessaire pour que ces transformations pussent s'opérer; il est nécessaire que j'insiste sur cette circonstance. Je ne veux pas dire que le sucre sec résiste à l'action des alcalis également secs : cela n'est pas; mais l'action produite sous l'influence de la chaleur devient trop vive pour qu'il soit possible de l'étudier avec fruit, du moins comme action de décomposition progressive : ce n'est alors qu'au moyen des alcalis moins énergiques qu'on peut la suivre. C'est ainsi que l'oxide de plomb lui-même opère la transformation du sucre en acide kalisaccharique; car j'ai trouvé que le sucre de diabète cristallisé, en contact avec cet oxide pur, à 110° perd 28 pour 0/0 d'eau : cette quantité exprime justement la différence de composition qui existe entre le sucre et l'acide qui a pris naissance.

Je puis prouver combien l'eau exerce une influence marquée dans la décomposition progressive du sucre d'amidon par les alcalis, en faisant usage de l'alcool ou de l'esprit de bois pour empêcher ou arrêter cette action. C'est ici que je dois revenir sur l'existence de deux corps dont j'ai déjà donné la composition, et dont la préparation n'eût pas été comprise plus tôt : je veux parler des composés de baryte ou de chaux et du sucre d'amidon.

D'après tout ce qui précède , il est bien évident qu'on ne peut pas obtenir ces combinaisons comme les sels de mêmes bases formés par le sucre ordinaire , puisque la chaux ou la baryte dissoutes dans le sirop de sucre d'amidon, produisent sur ce corps une altération graduelle, mais rapide.

C'est pourquoi, pour obtenir le saccharate de baryte du sucre d'amidon , il faut s'y prendre de la manière suivante : on dissout séparément une certaine quantité de ce corps et de la baryte dans de l'esprit de bois dilué; puis on mêle les deux dissolutions, en ayant soin d'employer un petit excès de celle qui contient le sucre. On obtient immédiatement un précipité floconneux d'un blanc parfait; on le jette sur un filtre, on le lave avec de l'esprit de bois de plus en plus concentré, puis on l'exprime rapidement entre des papiers buvards.

On le dessèche alors dans le vide, à froid; mais si la dessiccation se fait au moyen de l'acide sulfurique employé comme corps desséchant, on remarque que, pendant qu'elle s'opère, certaines places du sel barytique brunissent fortement; cela tient à l'intervention de l'eau qui se concentre sur quelques portions du sel, celle-ci étant absorbée par l'acide sulfurique moins rapidement que l'esprit de bois, et étant attirée d'autant plus facilement par capillarité que le produit présente une grande porosité. Le sel qu'on obtient n'est donc pas pur, quoique beaucoup moins altéré que si l'emploi de l'esprit de bois avait été négligé.

On peut parer à l'inconvénient que je viens de signaler au moyen d'un petit artifice qui peut être utile à connaître pour d'autres circonstances. Au lieu d'employer

l'acide sulfurique, on commence par faire usage de la chaux vive comme corps desséchant : de cette manière, l'eau est d'abord absorbée, et l'esprit de bois, au contraire, se concentre davantage. En terminant alors la dessiccation au moyen de l'acide sulfurique employé pour enlever l'esprit de bois, on obtient un produit d'un blanc de neige, qui présente une composition constante et dont on peut séparer la totalité du sucre avec ses propriétés originelles.

Le saccharate de baryte ainsi préparé peut être chauffé à 100° dans le vide sans subir d'altération ; il prend seulement une teinte jaune très claire. Si on outrepassé cette température, une altération profonde se manifeste ; la matière se boursouffle, noircit, dégage de l'eau, ainsi que cela doit résulter des phénomènes de décomposition dont j'ai déjà parlé.

Voici quelques analyses de ce produit résultant de préparations différentes :

	(1)	(2)	(3)			
Baryte . . . . .	35,4	35,5	35,0	35,1	35,3	37,0
Carbone . . . . .	23,1	23,6	23,9			
Hydrogène . . . . .	4,7	4,1	4,6			

Ces résultats s'accordent passablement avec la formule :

---

	(1)	(2)	(3)
Matière . . . . .	1,198	0,378	0,682
Sulfate de baryte . . . . .	0,645	0,205	0,364
Matière . . . . .	0,500	0,557	0,706
Acide carbonique . . . . .	0,418	0,477	0,706
Eau . . . . .	0,214	0,207	0,295

C <sup>48</sup> .....	1836,4	23,3
H <sup>56</sup> .....	349,4	4,4
O <sup>28</sup> .....	2800,0	35,8
3 Ba O.....	2870,4	36,5
	<hr/>	
	7856,2	100,0

La préparation si difficile de ce corps, son existence éphémère, son extrême altérabilité, l'emploi de l'esprit de bois qu'il est ensuite difficile de chasser entièrement, m'ont empêché d'arriver à une approximation plus grande pour son analyse. On remarquera d'ailleurs que l'accord pour le carbone entre la formule et mes analyses n'est qu'apparent; car il a dû rester dans le tube à combustion une quantité plus ou moins grande de carbonate de baryte. Je pense d'ailleurs que si j'ai commis quelque erreur sur la composition de ce corps, elle ne peut porter que sur l'appréciation de la quantité d'eau qu'il contient.

La combinaison de chaux et de sucre d'amidon présente une composition et des propriétés analogues à celles du composé de baryte, et s'obtient en précipitant par l'alcool une dissolution très récente de chaux éteinte dans le sirop de sucre d'amidon; sa dessiccation doit s'exécuter avec les précautions que je viens de décrire.

Je discuterai aussi dans un mémoire spécial l'influence que les phénomènes dont il vient d'être question et aussi ceux dont je vais parler, peuvent exercer sur la fabrication des sucres.

En poursuivant l'étude comparative des propriétés des sucres, j'ai été conduit à m'occuper de l'action que les

acides exercent sur ces corps. J'ai étudié plus particulièrement l'action qu'exerce l'acide sulfurique concentré, l'action des acides étendus étant assez bien connue.

On sait, en effet, d'après les expériences d'un grand nombre de chimistes, que sous l'influence de presque tous les acides dilués, le sucre ordinaire dissous dans l'eau est transformé en un sucre analogue au sucre de raisins. Dans ces derniers temps, M. Biot a appelé l'attention des chimistes sur la facilité avec laquelle ce changement s'opère, même sous l'influence des acides peu énergiques, pourvu que le contact soit prolongé pendant un temps suffisant. Cette action progressive des acides, qui change la constitution du sucre en associant à ses élémens une nouvelle quantité d'eau, me paraît tout-à-fait comparable à l'action que l'eau elle-même et le temps exercent sur l'acide phosphorique calciné; elle permet d'expliquer comment le sucre ordinaire ne se trouve jamais dans les végétaux franchement acides.

D'après les phénomènes optiques présentés par le sucre qui résulte de cette altération, on ne doit plus le confondre avec le sucre d'amidon. Bien que je sois parvenu à l'obtenir à l'état cristallisé, il prend cet état avec bien plus de peine que le sucre d'amidon et aussi peut-être que le sucre de raisins: aussi a-t-il été considéré généralement comme incristallisable. Sa saveur douce m'a paru aussi franche que celle du sucre de cannes; mais sous l'influence des alcalis, il se comporte comme le sucre d'amidon; d'après l'ensemble des caractères qu'il présente, il est impossible d'émettre une opinion raisonnable sur sa nature avant d'avoir terminé son étude, de laquelle je m'occupe actuellement avec un soin particulier.

D'un autre côté, M. Malagutti a montré qu'à l'aide de la chaleur les acides étendus d'eau transforment le sucre de cannes en sucre analogue au sucre de raisins, puis en acide ulmique et aussi en acide formique si on opère en présence de l'air atmosphérique.

Comme la composition de l'acide ulmique peut être représentée par de l'eau et du charbon, comme celle du sucre, cette transformation s'explique par une équation analogue à celle qui rend compte de l'altération du sucre d'amidon sous l'influence des alcalis. Je ferai remarquer à cette occasion que M. Malagutti a été trop vite en admettant, comme il l'a fait, d'ailleurs sans y insister, une identité d'action entre les alcalis et les acides sur le sucre d'amidon. L'acide noir qui se produit à l'aide des alcalis n'est pas assurément de l'acide ulmique.

J'ai déjà dit qu'en mettant l'acide sulfurique concentré ( $S O^2$ ,  $H^2 O$ ) en contact avec le sucre ordinaire, il y a coloration et formation d'une certaine quantité d'acide noir identique avec celui qui se produit finalement au moyen du sucre d'amidon et des alcalis. Ici encore se trouve un caractère distinctif très important à établir entre ces deux variétés de sucre : car le sucre d'amidon se dissout sans se colorer sous l'influence de ce même acide, ainsi que l'a fait remarquer Polydore Boullay dans son intéressant travail sur l'acide ulmique.

Cependant, il y a là autre chose qu'une simple dissolution : la réaction qui se produit présente même un grand intérêt ; car *l'acide sulfurique se combine avec le sucre d'amidon, et de cette union résulte un acide nouveau, analogue par sa constitution à l'acide sulfo-benzoïque ou à l'acide sulfovinique.*

Rien de plus facile que de produire l'acide sulfosaccharique (car c'est ce nom que je lui donnerai provisoirement). On fait fondre au bain-marie une partie de sucre d'amidon cristallisé, puis on mêle la matière fondue avec une partie et demie d'acide sulfurique concentré; comme la température s'élève beaucoup, on a soin de faire le mélange par petites portions, de l'agiter sans cesse, de le refroidir au besoin, en plongeant dans l'eau froide le vase qui le contient: si le sucre n'est pas entièrement pur, ou si la réaction est un peu trop vive, le produit résultant présente une couleur brune peu intense, qui ne nuit en rien à la pureté du sel de plomb, qu'on prépare ensuite pour séparer l'acide sulfosaccharique du sucre ou de l'acide sulfurique qui peuvent se trouver en excès.

Pour opérer cette séparation, on sature par la craie le produit brut résultant du mélange dont il vient d'être question, après avoir opéré sa dissolution dans une grande quantité d'eau. Il se fait du sulfosaccharate de chaux neutre qui reste dissous, et du sulfate de chaux, qui en grande partie se précipite. On ajoute à la liqueur filtrée de l'acétate de baryte, jusqu'à cessation de dépôt de sulfate de baryte, lequel est dû à l'existence du sulfate calcaire resté dans la liqueur limpide. C'est alors qu'au moyen d'une dissolution de sous-acétate de plomb on précipite l'acide sulfosaccharique à l'état de sulfosaccharate de plomb. Si toute la matière colorante n'a pas été entraînée par les précipitations précédentes, on s'en débarrasse aisément à l'aide d'une petite quantité de sous-acétate de plomb, qui la précipite la première; le sulfosaccharate de plomb qu'on fait naître ensuite

est d'un blanc parfait, facile à recueillir et à laver.

Desséché dans le vide, d'abord à la température ordinaire, puis à  $170^{\circ}$ , il a présenté la composition suivante :

	(1)	(2)	(3)	(4)
Oxide de plomb..	54,0	55,3	53,2	53,2
Carbone.....		18,0	18,6	
Hydrogène.....		2,38	2,6	
Acide sulfurique.		4,9	4,1	

Ces analyses s'accordent assez bien avec la formule qui suit :

$C^{48}$ .....	1836,4	18,0
$H^{40}$ .....	250,0	2,4
$O^{20}$ .....	2000,0	19,9
$S O^5$ .....	501,1	4,9
$4 Pb O$ .....	5578,4	54,8
	10165,9	100,0

Ainsi, un équivalent de sucre s'unit à un équivalent d'acide sulfurique pour former ce nouvel acide ; mais il

(1) Matière . . . . .	0,550	(3) Matière . . . . .	1,306
Plomb et oxide de plomb.	0,287	Sulfate de plomb	0,948
Plomb. . . . .	0,123	Matière . . . . .	0,706
(2) Matière . . . . .	0,752	Acide carbonique	0,475
Sulfate de plomb. . . . .	0,566	Eau . . . . .	0,170
Matière. . . . .	1,000	(4) Matière . . . . .	0,563
Acide carbonique . . . . .	0,655	Sulfate de plomb	0,408
Eau. . . . .	0,215		
Matière. . . . .	1,331		
Sulfate de plomb. . . . .	0,250		
(Pour l'acide sulfurique.)			

se présente là plusieurs questions importantes à décider : d'abord, quelle est la nature du sucre existant dans cette combinaison ? son poids atomique ne se dédouble-t-il pas, et le composé ne devient-il pas alors tout-à-fait comparable à l'acide sulfovinique ? Quelle est la quantité exacte d'hydrogène et d'oxygène existant dans le rapport de l'eau dans l'acide libre et dans le sel de plomb ? Bien que j'aie supposé dans la formule précédente un atome d'eau en moins que dans le sucre d'amidon sec, on conçoit facilement, en voyant le poids atomique énorme du sulfosaccharate de plomb, qu'il faut analyser d'autres sels pour ne point laisser de doute à cet égard. Ces questions et d'autres sont encore à résoudre ; je n'ai voulu que constater dès à présent l'existence de l'acide sulfosaccharique, toute son étude me reste à faire.

Je n'ai pas besoin de dire que cet acide s'obtient à l'état de liberté, en traitant par l'acide sulfhydrique le sulfosaccharate de plomb en suspension dans l'eau. Ainsi préparé, sa dissolution rougit la teinture de tournesol, ne précipite pas les sels de baryte, et présente une saveur à la fois douce et acide, comme celle de la limonade. Presque tous les sels qu'il forme sont solubles dans l'eau.

Son instabilité à l'état libre est très grande ; la chaleur du bain-marie altère rapidement sa dissolution, en produisant du sucre et de l'acide sulfurique. Il se décompose même dans le vide à la température ordinaire, car le produit qui reste après évaporation précipite abondamment les sels de baryte.

Le sucre ordinaire, traité de même par l'acide sulfurique concentré, paraît fournir aussi, outre des produits noirs, dans des circonstances déterminées, de l'acide

sulfosaccharique ou un acide analogue. Je m'occupe d'approfondir cette action.

Enfin, j'ai étudié l'action que la chaleur exerce sur les sucres : ici le résultat définitif est le même, quelle que soit la nature du sucre soumis à cette influence.

### *Action de la chaleur sur les sucres.*

On sait que le sucre, quelle que soit son origine, entre en fusion, puis se décompose lorsqu'on l'expose à l'action de la chaleur. Le sucre ordinaire et le sucre d'amidon présentent d'abord, aussi dans cette circonstance, des différences marquées. Le premier ne fond qu'à la température de 180° cent., et ce n'est que vers 200° qu'il commence à perdre de l'eau en subissant une altération profonde ; le sucre d'amidon et le sucre de raisins fondent avant la température de 100° ; ils perdent alors 9 p. 100 d'eau sans que leur constitution soit changée ; c'est alors seulement qu'en continuant à élever la température ils brunissent et se décomposent. Quels sont les produits qui résultent de cette décomposition ? Telle est la question que je vais traiter, et on verra que ces produits sont simples et parfaitement en rapport avec la nature propre des matières sucrées.

On lit dans les traités de chimie qu'en chauffant du sucre dans un appareil distillatoire, on obtient de l'eau, de l'acide acétique, des matières huileuses, de l'acide carbonique, des hydrogènes carbonisés, etc., et enfin un abondant résidu de charbon. Un chimiste anglais, Cruickshanks, a même pris la peine de déterminer le poids de ces différentes matières, comme si ce poids ne variait

pas avec les circonstances présentées par chaque opération.

Tels sont en effet les produits de la décomposition des sucres soumis sans précaution à l'action décomposante de la chaleur ; mais les phénomènes prennent un tout autre aspect lorsqu'au lieu d'employer cet agent d'une façon immodérée et pour ainsi dire barbare, on l'applique graduellement, en s'arrêtant à un certain point, de manière à soustraire à son influence les produits qui tendent d'abord à se former. A cet égard, l'étude attentive de l'action du calorique sur l'acétate de baryte et le benzoate de chaux, sur les acides de l'opium et de la noix de galle, sur l'acide malique et sur plusieurs autres produits organiques, a ouvert aux chimistes une voie toute nouvelle, en leur montrant que les corps altérables par la chaleur, au lieu de subir une décomposition complexe, produisent des substances nouvelles dont l'origine est simple et évidente, et pour lesquelles l'analyse établit facilement comme une sorte de descendance et généalogie.

J'ai dit qu'en chauffant le sucre ordinaire à 180°, il entrerait en fusion : à cet état il n'est pas altéré, et il forme un liquide visqueux, incolore ; mais pour peu qu'on dépasse cette température, il brunit, perd de l'eau aux dépens de sa constitution, qui se trouve alors profondément modifiée. Abandonné dans cet état à l'air humide, il absorbe plus d'eau qu'il n'en a perdu, et il devient déliquescent ; traité par les alcalis, il se colore très fortement sous leur influence, comme fait le sucre d'amidon lui-même.

Si on porte la température à 210° ou 220° cent., et si on y maintient le sucre en ayant soin de ne pas dépasser

cette température, ce qui s'obtient facilement au moyen du bain d'huile, on voit le sucre se boursouffler, et une réaction vive et comme spontanée se produire au sein de ses élémens ; le sucre prend alors une teinte brune qui devient bientôt de plus en plus foncée. *Il ne se dégage pas la plus petite quantité de produits gazeux permanens*, mais il se forme beaucoup de vapeur d'eau, et cette eau condensée renferme des traces d'acide acétique et une matière huileuse qui exhale faiblement l'odeur particulière au sucre brûlé.

Quand le boursoufflement a cessé, on trouve dans la cornue un produit noir, ayant l'aspect brillant de l'anthracite : ce produit est entièrement soluble dans l'eau ; sa dissolution, qui présente une riche teinte de sépia, n'a plus rien de la saveur douce du sucre ; elle est tout-à-fait insipide, comme la gomme arabique elle-même ; sous l'influence du ferment, elle ne manifeste aucun signe de fermentation. Tels sont les caractères différentiels de ce produit à l'état de pureté ; et quand bien même on n'arrive pas à l'obtenir immédiatement à cet état, on y parvient toujours en traitant une ou deux fois par l'alcool la substance qui est restée dans la cornue, après l'avoir dissoute dans une très petite quantité d'eau. S'il reste du sucre, l'alcool le dissout, ainsi que le produit accidentel qui présente l'amertume particulière au sucre brûlé ; le produit pur étant insoluble dans l'alcool, se trouve précipité.

La substance qui nous occupe présentant, par sa préparation et sa couleur, quelque analogie avec le caramel du commerce, qui est un mélange de sucre et de cette substance elle-même, je la désignerai sous le nom de

*caramel*, afin d'éviter la création toujours embarrassante d'un nom nouveau.

Le caramel, desséché à la température de 180°, m'a offert une composition constante : l'analyse de ce corps ne se fait, d'ailleurs, qu'avec de très grandes difficultés ; comme il ne fond pas, il tend à laisser un résidu de charbon d'une combustion fort pénible.

J'ai obtenu les nombres suivans :

	(1)	(2)	(3)	(4)
Carbone.....	46,6	46,6	47,5	46,9
Hydrogène.....	6,1	6,1	6,2	6,3

Ces résultats s'accordent avec la formule

C <sup>48</sup> .....	1836,4	47,5
H <sup>36</sup> .....	224,6	5,9
O <sup>18</sup> .....	1800,0	46,6
	<hr/>	
	3861,0	100,0

On remarquera que le caramel renferme, comme le sucre, l'hydrogène et l'oxygène dans les rapports qui constituent l'eau. On voit d'ailleurs que, pour se transformer en ce produit, le sucre perd quatre atomes d'eau, ce qui est d'ailleurs confirmé par l'expérience directe. Le caramel présente donc la composition du sucre anhydre tel qu'il existe combiné avec l'oxide de plomb. Il est impossible de concevoir une décomposition plus simple.

---

	(1)	(2)	(3)	(4)
Matière. ....	0,400	0,400	0,385	0,400
Acide carbonique. . .	0,675	0,674	0,662	0,679
Eau . . . . .	0,221	0,223	0,216	0,226

Les sucres d'amidon, de diabète et de raisins, soumis dans les mêmes circonstances à l'action de la chaleur, se transforment en un produit identique avec le caramel obtenu au moyen du sucre ordinaire; seulement il y a dégagement d'une plus grande quantité d'eau, et l'opération devient un peu plus difficile à conduire à cause du bouillonnement considérable qui se manifeste lors de la décomposition.

Le caramel joue le rôle d'un acide faible; il précipite très abondamment l'acétate de plomb ammoniacal; il forme avec l'eau de baryte un précipité brun, volumineux, qui ne se dissout pas, même dans l'eau chaude. J'ai fait un grand nombre d'analyses de ce produit qui renferme ordinairement 20 à 21 p. 100 de baryte, mais la constance des résultats que j'ai obtenus n'est pas suffisante pour établir sa composition par une formule.

Il arrive quelquefois que, dans la préparation du caramel, on outre passe ou prolonge trop l'action de la chaleur; ce corps se décompose à son tour, en perdant seulement une nouvelle quantité d'eau; le produit qui reste n'est pas soluble et peut facilement être séparé du caramel lui-même. Ce produit renferme encore l'hydrogène et l'oxygène dans les mêmes rapports que les produits dont il dérive. Si, enfin, on continue l'action de la chaleur, la température finit par s'élever assez pour que les élémens combustibles réagissent entre eux, et on a alors la décomposition ultime qui, seule jusqu'à présent, avait été observée.

Il est très vraisemblable que la plupart des substances qui, par leur composition, sont analogues aux sucres, fourniraient, sous l'influence de la chaleur convenable-

ment appliquée, des produits semblables à ceux dont il vient d'être question. Une étude de cette nature, faite sur le ligneux, par exemple, conduirait sans doute à expliquer facilement la formation de l'acide acétique que les produits de la décomposition du bois renferment en quantité variable, selon que la distillation est plus ou moins ménagée.

**Vu et approuvé par le doyen de la Faculté des  
Sciences de Paris ,  
10 février 1838.**

**Baron THENARD.**

**Permis d'imprimer,  
L'inspecteur général des études chargé de l'admini-  
stration de l'Académie de Paris.**

**ROUSSELLE.**

---

# THÈSE DE PHYSIQUE.

---

## *Propositions relatives à la Détermination des Densités des Gaz et des Vapeurs.*

L'expérience a prouvé qu'il existe un rapport simple entre les volumes des gaz ou des corps gazéifiables qui se combinent pour produire des composés chimiques.

L'espace occupé par les composés produits, quand on les étudie pris à l'état gazeux, est également en rapport simple avec l'espace que leurs composans occupaient avant la combinaison.

En considérant les gaz comme également compressibles et comme également dilatables, si on les prend sous de certaines conditions, on avait admis que, sous le même volume, ils renferment le même nombre de molécules ou d'atomes.

En faisant intervenir la loi des proportions définies, on avait trouvé d'abord, entre les volumes et les poids suivant lesquels les combinaisons s'opèrent, une relation qu'on regardait comme nécessaire : les densités des gaz simples devenaient alors proportionnelles à leurs poids atomiques, ceux-ci étant ordinairement

doubles des équivalens obtenus à l'aide de la balance par l'analyse des corps composés.

Le poids de la vapeur du soufre, de l'arsenic, du phosphore, etc., pris directement, a montré que cette relation n'existait pas aussi simple qu'elle avait d'abord été admise.

On ne peut donc plus admettre que les volumes des gaz simples représentent leurs atomes chimiques. Dans l'ignorance où l'on est touchant la constitution des gaz, les lois qui régissent l'état de condensation qui résulte de leurs combinaisons échappent totalement aux prévisions des chimistes et des physiciens. De plus, l'analogie chimique qui existe entre plusieurs corps et qui sert de guide dans la recherche de leurs propriétés, devient complètement inexacte quand on compare ces mêmes corps à l'état gazeux; le soufre et l'oxygène fournissent un exemple des erreurs auxquelles cette analogie peut conduire quand on se laisse guider par elle.

Ces diverses circonstances ont fait acquérir une haute importance aux différens procédés mis en usage pour déterminer les densités des gaz et des vapeurs. La détermination de la densité à l'état gazeux de tout composé chimique qui peut prendre cet état est devenue un caractère essentiel sans lequel l'étude de ce composé demeure incomplète: c'est seulement en réunissant et en comparant tous les faits de cette nature qu'on arrivera à la connaissance plus parfaite de la constitution moléculaire des corps. Ces déterminations présentent d'ailleurs une utilité d'un autre genre et plus immédiate; elles servent à contrôler les résultats obtenus par l'analyse élémentaire des composés organiques.

Elles doivent d'ailleurs, pour avoir une valeur réelle, offrir les plus grandes garanties de précision : rien ne prouve que l'état de condensation de quelques composés ne peut jamais présenter une complication plus grande que celle qu'on observe ordinairement ; et d'ailleurs l'interprétation du résultat auquel l'expérience conduit ne peut presque jamais être vérifiée synthétiquement.

A cet égard, il y a de l'intérêt à discuter l'emploi pratique des différentes méthodes usitées pour arriver à ces déterminations ; ces méthodes varient nécessairement selon la température à laquelle le corps prend l'état gazeux.

Quand le corps est un gaz et surtout un gaz permanent, le seul procédé mis en usage ne paraît pas pouvoir être modifié.

Cependant, quand le gaz est liquéfiable par une pression qui s'écarte peu de la pression atmosphérique, ou par une température qui n'est pas très basse, on peut faire une remarque qui aura peut-être quelque utilité ; je crois qu'il y aurait quelque avantage à prendre la densité de ce gaz à une température plus élevée que la température ordinaire : on éviterait ainsi probablement le genre d'erreur que présente la densité de vapeur de l'acide sulfureux. En général, je crois qu'il conviendrait de déterminer les densités des gaz et vapeurs à une température s'écartant beaucoup du point auquel les corps changent d'état physique : mais plusieurs circonstances, et particulièrement la difficulté d'obtenir et d'apprécier des températures élevées et constantes, l'altération qu'elles font quelquefois éprouver aux corps qui y sont soumis, s'opposent à l'exécution entière de ce principe.

Il existe plusieurs procédés pour la détermination des densités des vapeurs.

Le procédé qu'on doit à M. Gay-Lussac consiste à mesurer le volume de vapeur fourni par un poids donné du corps solide ou liquide soumis à l'expérience. Ce corps est placé dans une petite ampoule de verre mince ; on l'introduit, après l'avoir pesé, dans une cloche graduée remplie de mercure, qui repose sur un vase de fonte, à moitié remplie du même métal. La cloche est entourée d'un manchon de verre contenant de l'eau qui est portée jusqu'à l'ébullition par suite de son contact avec le mercure qu'on chauffe graduellement ; la petite ampoule ayant éclaté par suite de l'élévation de la température, on mesure le volume gazeux occupé à 100° cent. par le corps employé ; en faisant les corrections nécessaires de température et de pression, on a ainsi tous les élémens qui donnent la densité de sa vapeur.

Le procédé de M. Dumas consiste à introduire dans un ballon de verre taré, d'une capacité de 200 à 500 cent. cubes, la substance dont on veut connaître la densité à l'état de vapeur. On a soin d'en mettre un assez grand excès pour que sa vapeur occupe un espace beaucoup plus étendu que celui qui résulte de la capacité du vase. On place le ballon dans un bain d'eau, d'huile ou d'alliage fusible, selon que la température doit être portée à 100, à 200 ou à 300° et au dessus ; quand la substance est réduite en vapeur à une température qu'on détermine par la température du bain, on ferme hermétiquement le ballon ; on le pèse à la température ordinaire ; puis on prend sa capacité, en tenant compte de l'air qui n'a pas été chassé par la vapeur produite ; on a ainsi le

poids et le volume de la vapeur, et par suite sa densité.

M. Mitscherlich a apporté quelques modifications à la méthode employée par M. Dumas. Il fait usage de tubes cylindriques au lieu de ballons pour contenir la substance à mettre en vapeur, et d'un appareil particulier pour échauffer ces tubes, soit au moyen d'un bain d'air chaud, soit avec le chlorure de zinc fondu. M. Mitscherlich apprécie les températures élevées au moyen du thermomètre à air, qu'il a modifié d'une manière heureuse.

---

*DISCUSSION des avantages et des inconvéniens que ces différens procédés présentent dans des cas déterminés.*

Il me semble qu'il y aurait un avantage marqué à comparer les densités des corps simples et composés à l'oxygène pris pour unité, et non pas à l'air atmosphérique.

La densité de l'oxygène étant représentée par 100, comme son équivalent, on saisirait plus immédiatement le rapport qui existe entre les densités des corps simples et leurs équivalens, entre les volumes et les poids suivant lesquels les combinaisons s'opèrent.

En outre, rien ne prouve absolument que la composition de l'air atmosphérique soit et demeure invariable; il y a un grave inconvénient à comparer ainsi les densités des corps, prises à des époques éloignées, à celle d'un mélange de plusieurs gaz et surtout d'un mélange dont les proportions ne peuvent pas être jusqu'à présent déterminées avec une précision convenable.

Mieux vaudrait prendre pour unité la densité d'une

( 41 )

combinaison , et surtout celle d'un corps simple qui ,  
comme l'oxygène , peut être obtenu dans un état de pu-  
reté parfaite et presque toujours facile à vérifier.

Approuvé par le doyen de la Faculté des  
Sciences de Paris ,

8 mars 1838.

BARON THENARD.

Permis d'imprimer,  
L'inspecteur-général des études , chargé de  
l'administration de l'Académie de Paris.

ROUSSELLE.

---

Imprimerie de E.-J. BAILLY, place Sorbonne, 2.