

MÉMOIRE
SUR LES
SUBSTANCES VÉGÉTALES
QUI SE RAPPROCHENT DU CAMPHRE,
ET
SUR QUELQUES HUILES ESSENTIELLES.



ACADEMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES.

Professeurs :

MM. Thenard, *doyen*.
Lacroix.
Biot.
Desfontaines.
Poisson.
Gay-Lussac.
Francœur.
Geoffroy-Saint-Hilaire.
Beudant.

Professeurs adjoints :

Mirbel.
Hachette.
De Blainville.
Dulong.
Pouillet.
Constant-Prévost.

H.F.u.f. 78 (I^g)

MÉMOIRE

I 2

SUR LES

SUBSTANCES VÉGÉTALES

QUI SE RAPPROCHENT DU CAMPHRE,

ET

SUR QUELQUES HUILES ESSENTIELLES;

THÈSE

QUI SERA SOUTENUE

DEVANT LA FACULTÉ DES SCIENCES, ACADEMIE DE PARIS,

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR,

LE 11 JUILLET 1832.

PAR J. DUMAS.



PARIS,

IMPRIMERIE DE MADAME V^e THUAU,

RUE DU CLOÎTRE SAINT-BENOÎT, N^o 4.

1832.

A

Monsieur De Candolle,

ASSOCIÉ ÉTRANGER DE L'INSTITUT, ETC.

TEMOIGNAGE

DE MA VIVE RECONNAISSANCE.

J. DUMAS.

MÉMOIRE

SUR LES

SUBSTANCES VÉGÉTALES

QUI SE RAPPROCHENT DU CAMPHRE,

ET

SUR QUELQUES HUILES ESSENTIELLES.

La famille des huiles essentielles se partage en plusieurs groupes : le premier renferme les huiles uniquement composées de carbone et d'hydrogène, telles que l'essence de citron, l'essence de térébenthine, l'huile de naphte;

Le second comprend les huiles essentielles oxigénées, comme le camphre, l'huile d'anis et beaucoup d'autres;

Le troisième est réservé aux huiles essentielles qui admettent dans leur composition un nouvel élément, comme l'essence de moutarde qui contient du soufre, l'essence d'amandes amères qui renferme de l'azote.

Les rapports des huiles essentielles avec les carbures d'hydrogène dont j'ai entrepris un examen général, m'ont engagé à soumettre à l'analyse celles d'entre ces

huiles qui possèdent les caractères définis, qui permettent de regarder les résultats qu'on obtient comme absolus. C'est le seul moyen à mettre en usage maintenant pour éclaircir cette partie de la chimie organique; car, en ce qui concerne la composition générale des huiles essentielles, les faits connus suffisent pour montrer que ce sont des corps très-riches en hydrogène et en carbone.

Ce Mémoire est consacré spécialement à l'examen des huiles essentielles cristallisables. Mes expériences ont eu pour objet le camphre ordinaire, l'essence d'anis concrète et l'essence de menthe cristallisée. On se procure ces corps bien plus facilement que les autres produits analogues, et en les choisissant, j'ai eu pour objet d'en tracer d'abord une histoire exacte qui rendit plus facile l'étude des composés analogues qui ne peuvent s'obtenir que d'une manière fortuite et en faible quantité.

Le camphre a déjà été analysé par divers chimistes, parmi lesquels il faut distinguer M. Liebig dont on connaît le talent et l'exactitude. En trouvant entre son analyse et la mienne une différence, légère sans doute, mais néanmoins suffisante pour changer la formule de la composition du camphre, je fus porté à mettre en doute l'exactitude de mes résultats. Dès que j'eus connaissance de l'analyse de M. Liebig, je recommençai la mienne, et je la fis répéter par MM. Jacquelin et Laurent, deux de mes élèves fort exercés à ce genre d'analyse. Ils ne connaissaient pas mes résultats, et ils furent d'accord avec moi dans leurs divers essais.

D'un autre côté, craignant que le camphre ordinaire du commerce n'eût éprouvé quelque falsification, je pris la précaution de choisir au centre d'un pain de camphre

très-beau des cristaux isolés très-volumineux. Je les soumis à l'analyse, et je trouvai toujours les mêmes nombres.

Il résulte de ces divers essais que le camphre contient un peu plus d'hydrogène et un peu moins de carbone que M. Liebig n'en a rencontré. Voici les données des analyses :

	Camphre.	Acide carbonique.	Eau.
I.	0,400	1,135	0,373
II.	0,400	1,158	0,380
III.	0,400	1,135	0,365
IV.	0,439	»	0,412
V.	0,406	1,167	0,383

Ces résultats, ramenés en centièmes, donneraient :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone	78,51	80,10	78,51	»	79,50
Hydrogène	10,35	10,52	10,12	10,41	10,46
Oxigène	11,14	9,38	11,37	»	10,04
Camphre	100,00	100,00	100,00	»	100,00

En calculant la composition du camphre, d'après la formule $C^{10} H^8 O^{1/2}$, on trouve

C^{10}	382,6	79,28
H^8	50,0	10,36
$O^{1/2}$	50,0	10,36
	482,6	100,00

Ce qui s'accorde autant qu'on peut l'espérer avec le résultat de l'expérience, dans une analyse de cette na-

ture, car le camphre est une substance d'une combustion difficile.

S'il pouvait rester quelque équivoque sur le mode d'interprétation qu'il convient de donner à ces chiffres, l'examen des propriétés du camphre me semble fait pour lever tous les doutes.

J'ai pris la densité de la vapeur du camphre. Voici les données de l'expérience :

Poids du ballon plein d'air	55 ^{gr} ,443
<i>Id.</i> du ballon plein de vapeur	56 ,174
Pression	0 ^m ,7667
Température de la vapeur	230° au th. à mercure.
Capacité du ballon	273 cm. cb.
Température de l'air	15° c.

D'où l'on tire pour le poids du litre de la vapeur de camphre 7,103 et pour la densité de sa vapeur 5,468.

D'après l'analyse du camphre, cette substance serait représentée par un volume de camphogène et un demi-volume d'oxygène; ce qui donnerait pour la densité de sa vapeur :

Un vol. camphogène	4,7634
Demi-vol. oxygène	0,5513
	5,3147

nombre qui diffère trop peu du précédent pour qu'on puisse exprimer la composition du camphre d'une autre manière.

Proust avait signalé l'existence du camphre dans l'essence de lavande et dans celle de quelques autres labiées. Les chimistes qui d'abord avaient admis ce fait, l'ont mis en doute dernièrement en voyant que toutes les huiles

essentielles, long-temps exposées à l'air, pouvaient fournir des cristaux analogues au camphre.

J'ai été fort empressé de comparer le camphre de lavande qui existait dans la collection du Collège de France avec le camphre ordinaire. Son analyse m'a donné :

0,400 matière employée, 0,377 eau et 1,146 acide carbonique, ou bien

Carbone	79,27
Hydrogène	10,46
Oxigène	10,27
	<hr/>
	100,00

c'est-à-dire exactement les mêmes résultats que le camphre ordinaire.

Quoique je n'aie pas encore terminé les expériences qui concernent le corps auquel j'ai donné le nom de camphogène, il est nécessaire, pour l'intelligence de ce Mémoire, d'extraire quelques faits du travail auquel je me livre sur cette curieuse substance.

Il existe un carbure d'hydrogène formé de 10 volumes de carbone pour 8 volumes d'hydrogène. Ce carbure s'unit à l'acide hydrochlorique et forme un éther solide composé de volumes égaux d'acide et de base et connu sous le nom de camphre artificiel.

Le camphogène produit, en se combinant avec l'oxigène dans le rapport de 2 volumes à 5, l'acide camphorique des chimistes.

Il forme beaucoup d'autres combinaisons nouvelles ou déjà connues; mais celles que je viens de citer suffisent pour montrer que le camphogène jouit, comme le cy-

nogène, de la propriété de s'oxyder, et qu'il possède, comme l'hydrogène bicarboné, les caractères d'une base capable de saturer les acides.

Le camphogène a été extrait par M. Oppermann du camphre artificiel, en le décomposant par la chaux vive. Ce procédé est long, minutieux et devient inutile par les résultats que je vais exposer.

Il est toutefois très-curieux et très-instructif, en montrant que l'hydrogène carboné qui existe uni à l'acide hydrochlorique dans le camphre artificiel peut en être séparé par les bases sans altération et que l'on peut ensuite l'unir de nouveau à l'acide hydrochlorique et reproduire le camphre artificiel.

Ces sortes d'analyses et de synthèses sont encore assez rares dans le règne organique, et celle-là mérite d'être signalée.

La possibilité d'obtenir le camphogène en grandes masses et sans difficulté résulte de l'étude attentive des diverses essences de térébenthine du commerce.

L'essence de térébenthine a présenté des résultats si variés entre les mains des divers chimistes qui l'ont examinée, que je ne puis croire que leurs dissidences tiennent à des fautes d'observation. Je pense plutôt que les essences de térébenthine du commerce diffèrent entre elles, probablement en raison des espèces de bois résineux qui les ont fournies.

Ainsi, MM. de Saussure et Houton-Labillardière n'ont pas trouvé d'oxygène dans l'essence de térébenthine; MM. Ure et Oppermann, au contraire, en ont rencontré de 4 à 5 pour 100. D'un autre côté, les chimistes qui ont essayé de convertir l'essence de térébenthine en camphre

artificiel ont eu des résultats non moins variés. Les uns admettant que l'essence ne fournit que le quart de son poids de camphre, d'autres le tiers, la moitié. Enfin M. Thenard, qui a fait l'expérience avec un soin particulier, a trouvé que 100 d'essence donnent 110 de camphre artificiel, résultat qui approche de fort près de celui qu'indique la théorie que je déduis de mes propres expériences.

En effet, je n'ai pas trouvé d'oxygène dans l'essence de térébenthine ; sa composition est identique avec celle du camphogène ; enfin la densité de sa vapeur coïncide avec son analyse. D'où il résulte que 100 parties d'une telle essence devraient donner 120 de camphre artificiel environ.

L'essence de térébenthine que j'ai analysée avait été soumise à trois distillations ménagées. Elle avait séjourné ensuite pendant plusieurs jours sur du chlorure de calcium fondu. Elle était sans couleur et s'évaporait sans résidu. Mise en contact avec le potassium pendant plusieurs jours, elle n'a pas fourni de gaz, et il s'est produit seulement quelques flocons bruns ; mais la presque totalité du potassium est demeurée intacte.

0,398 d'essence de térébenthine ont fourni 1,272 d'acide carbonique et 0,415 d'eau. Ce qui donne

$$\begin{array}{r}
 88,4 \text{ carbone} \\
 11,6 \text{ hydrogène} \\
 \hline
 100,0
 \end{array}$$

Résultat qui coïncide avec la composition du camphogène. En effet, celui-ci renferme

10 vol. de carbone	382,6	88,5
8 vol. hydrogène	50,0	11,5
	<hr/>	<hr/>
	432,6	100,0

La densité de la vapeur de cette essence prise plusieurs fois s'est toujours trouvée égale à 4,765 ou 4,764, ce qui s'accorde très-bien avec l'analyse. En effet ,

10 vol. vap. de carbone	=	4,213
8 vol. hydrogène	=	0,550
		<hr/>
		4,763

Ainsi , parmi les essences de térébenthine , il en est une , celle que l'on retire probablement de la Savoie ou de quelques parties de la Suisse , qui réalise la composition du camphogène .

L'essence analysée en Allemagne et en Angleterre avait sans doute une autre origine .

L'existence d'un composé de 10 vol. de carbone et 8 vol. d'hydrogène condensés en un seul étant démontrée , on voit que le camphre ordinaire peut être considéré comme un oxide de ce corps .

Un volume de camphogène et $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène donneraient naissance au camphre ordinaire. Ce résultat ne sera pourtant mis hors de doute qu'à l'époque où l'on aura pu convertir l'essence de térébenthine en camphre ordinaire ; mais ces analyses et ces rapprochemens mettent sur la voie des expériences qu'il faut tenter pour y parvenir .

Je vais examiner maintenant deux corps qui présentent la plus grande analogie avec le camphre et montrer que leur composition s'en rapproche au plus haut degré .

L'on emploie depuis long-temps en médecine ou dans l'art du confiseur l'huile essentielle de menthe poivrée. Celle qui se prépare en Europe conserve son état liquide, même à des températures assez basses. L'invasion du choléra et la grande consommation d'essence de menthe qui en est résultée ont occasionné une importation considérable d'essence de menthe préparée en Amérique. Celle-ci possède la faculté de se congeler à une température voisine de zéro, et fournit ainsi des cristaux prismatiques faciles à isoler du liquide excédant.

Ces cristaux exprimés dans du papier joseph possèdent les propriétés suivantes : ils sont sans couleur, fusibles à 25° c., volatils sans décomposition. Le produit cristallise de nouveau et tout entier. Ils sont peu solubles dans l'eau, mais se dissolvent dans l'alcool, l'éther et les huiles. Ils ont d'ailleurs le goût et l'odeur de la menthe poivrée au plus haut degré.

0,400 de ce produit ont fourni 0,472 eau, et 1,12 2 acide carbonique, c'est-à-dire :

77,61	carbone,
13,09	hydrogène,
9,30	oxigène.
100,00	

Ces résultats se rapportent parfaitement à la formule $C^{10} H^{10} O^{1/2}$, qui donnerait :

Carbone.	77,3
Hydrogène.	12,6
Oxigène.	10,1
100,0	

Ainsi, le camphre de la menthe, si on peut s'exprimer ainsi, diffère du camphre ordinaire en ce qu'il renferme 2 vol. de plus d'hydrogène.

On sait depuis long-temps que l'essence d'anis se partage en deux produits distincts par la congélation. J'ai isolé le produit solide par l'action prolongée de la presse.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivans :

0,400 mat. fournissent 0,298 eau et 1,176 acide carbonique; c'est-à-dire :

81,35	carbone,
8,26	hydrogène,
10,39	oxigène.
100,00	

Ces résultats se rapportent exactement à la formule $C^{10} H^6 O^{1/2}$, qui donnerait :

81,40	carbone,
7,98	hydrogène,
10,62	oxigène.
100,00	

D'où l'on voit que le camphre d'anis contient 2 vol. d'hydrogène de moins que le camphre ordinaire.

Cette coïncidence singulière des formules me porte à penser et m'autorise peut-être à dire que les essences sont des combinaisons d'hydrogène et de carbone qui, en s'oxidant, produisent les camphres. Cette supposition serait même démontrée, s'il était vrai, comme on l'admet généralement aujourd'hui, que les essences conservées au contact de l'air dans des flacons mal bouchés acquièrent toutes la propriété de fournir par le refroi-

dissement des produits cristallisés analogues à ceux que je viens d'examiner.

Cette oxidation incomplète des essences ne doit pas être confondue avec une autre oxidation qui se fait lorsqu'elles sont en contact en couches minces avec beaucoup d'air. Elles se convertissent alors en résines. Je ferai voir que cette conversion est due à une simple absorption d'oxygène, et que les résines ont les mêmes radicaux que les camphres, mais qu'elles renferment seulement plus d'oxygène qu'eux, ce qui en fait des acides. L'excellente analyse de la colophane, faite dans le temps par MM. Gay-Lussac et Thenard, pouvait déjà le démontrer.

Il résulte de ces faits que le genre camphre paraît formé d'oxides de divers carbures d'hydrogène liés entre eux par des relations de composition très-simples.

En effet, on a :

$C^{10} H^{10} O^{1/2}$	essence de menthe concrète,
$C^{10} H^8 O^{1/2}$	camphre ordinaire,
$C^{10} H^6 O^{1/2}$	essence d'anis concrète,
$C^{10} H^4$	naphthaline.

La combinaison $C^{10} H^4$ est comme à l'état pur, et constitue l'essence de térébenthine commune. Au contraire le camphre correspondant à la naphthaline reste à découvrir.

On regarde en général les huiles essentielles comme des composés très-variables. Sans vouloir infirmer cette opinion d'une manière trop absolue, je suis disposé à croire que les variations que l'on observe dans ces sortes

de corps tiennent assez ordinairement à l'absorption de l'oxygène qui exerce sur eux une action différente selon qu'il est absorbé sous l'influence de l'eau ou à sec. Les huiles essentielles pures et celles qui ont éprouvé ces deux modes d'altération ont dû présenter aux chimistes des résultats différens. Une étude plus attentive, en fournissant les moyens de séparer les corps formés par l'action de l'oxygène de l'huile essentielle primitive, viendra bientôt rendre à ces substances la simplicité que présentent déjà plusieurs groupes de corps appartenant au règne organique.

J'ai cité plus haut l'analyse de l'essence de térébenthine. Elle prouve que l'essence analysée par M. Houton Labillardière, celle qui a fait l'objet des expériences de M. Théodore de Saussure, et celle que j'ai analysée moi-même présentent une constance de composition et de propriétés qui indiquent une matière définie.

Parmi les huiles essentielles formées uniquement de carbone et d'hydrogène, on ne connaît encore que l'essence de citron, l'huile de naphte et l'essence de rose solide. Je n'ai pas encore pu me procurer cette dernière en quantité suffisante pour une analyse, mais je me suis occupé des deux autres.

L'essence de citron rectifiée parfaitement incolore, soumise à l'analyse, m'a donné les résultats suivans :

0,303 matière ont fourni 0,969 acide carbonique et
0,312 eau, ou bien :

Carbone.	88,45
Hydrogène.	11,46
	<hr/>
	99,91

C'est-à-dire une composition exactement semblable à celle de l'essence de térébenthine. Cette analyse diffère à peine du reste de celle que M. Th. de Saussure a publiée.

Je me propose d'examiner avec le plus grand soin les propriétés de l'essence de citron, car si cette substance est réellement isomérique avec l'essence de térébenthine, une étude attentive de leurs propriétés doit conduire à des résultats intéressans.

Pour compléter la série des carbures d'hydrogène liquides, il me reste à dire quelques mots sur le naphte.

J'ai fait voir dans le dernier mémoire que j'ai eu l'honneur de lire à l'Académie, qu'il serait possible de tirer quelques inductions intéressantes pour la géologie de l'histoire de trois combinaisons du carbone et de l'hydrogène, la naphthaline, la paranaphthaline et l'idrialine. Je me propose de montrer que le naphte, une des substances de ce genre la plus répandue et la plus importante, peut donner lieu à des observations de la même nature.

Parmi les produits bitumineux de la nature minérale, le naphte ou le pétrole, variétés de la même espèce, doivent être placés dans un rang particulier. En effet, ces substances se montrent toujours les mêmes dans des localités fort éloignées les unes des autres; elles se produisent ou s'extraient en certains lieux de temps immémorial; enfin leur formation paraît liée à celle du sel marin, car presque toujours elles l'accompagnent.

Jusqu'à présent, la production du naphte n'a donné lieu qu'à de vagues hypothèses; je crois pouvoir démon-

trer qu'on le produit artificiellement dans une circonstance très-simple, et je pense qu'on le retrouvera dans beaucoup d'occasions analogues.

Quand on décompose l'huile ordinaire par la chaleur pour la convertir en gaz pour l'éclairage, elle se convertit en partie en gaz permanent et en partie en diverses combinaisons volatiles qui se répandent en vapeur dans les gaz qu'elles accompagnent. Si l'on vient à comprimer ces gaz, comme on l'a fait il y a quelques années pour obtenir le gaz portatif, les gaz permanens se condensent sans changer d'état, mais les vapeurs mélangées se liquéfient. Le liquide ainsi obtenu a été soumis à un examen attentif par M. Faraday, qui en a extrait un composé isomérique avec l'hydrogène bicarboné ordinaire, un composé particulier qui paraît être un bicarbure d'hydrogène, et enfin une troisième combinaison, la plus abondante, qui me paraît identique avec le naphte.

En effet, le carbure de l'huile entre en ébullition à $85^{\circ},5$ et le naphte bout à $85^{\circ},5$; le carbure de l'huile à l'état de vapeur pèse 2,96 et le naphte 2,83. Ils ont l'un et l'autre les mêmes réactions. Il y a donc tous les motifs pour les réunir, et aucun pour les séparer.

Cette identité m'a engagé à tenter quelques expériences sur le naphte pour en définir positivement la nature. D'après M. Faraday, le naphte artificiel contiendrait 6 atomes de carbone et 4 atomes d'hydrogène. Cette composition simple me semblait plus vraisemblable que celle que M. Th. de Saussure assigne au naphte naturel, dans lequel ce célèbre chimiste a trouvé 6 atomes de carbone et 5 atomes d'hydrogène.

Cependant M. Faraday observe que son naphte n'a pas pu être entièrement dépouillé de bicarbure d'hydrogène, ce qui a dû augmenter le carbone et diminuer l'hydrogène dans son analyse.

J'ai donc repris l'analyse du naphte naturel. Celui que j'ai employé était en contact depuis long-temps avec du potassium; il était parfaitement limpide et sans couleur.

0,349 de naphte ont fourni 1,090 d'acide carbonique et 0,400 d'eau.

0,442 de naphte ont fourni 1,403 d'acide carbonique et 0,490 d'eau.

Ce naphte contenait donc :

Carbone	86,4	87,83
Hydrogène	12,7	12,30
	<hr/>	
	99,1	100,13

Ces résultats s'accordent avec ceux de M. Th. de Saussure, et l'on doit regarder le naphte comme étant composé de

6 at. carbone	229,56	88,2
5 at. d'hydrogène	31,25	11,8
	<hr/>	
	260,81	100,0

ou bien de

6 vol. carbone	2,526
5 vol. hydrogène	0,344
	<hr/>
1 vol. naphte	2,870

Ainsi la densité de la vapeur du naphte serait égale à 2,870, nombre qui s'éloigne peu de ceux que l'expérience a fournis.

Vu et approuvé par le doyen de la Faculté des Sciences, le
2 juillet 1832.

BARON THENARD.

Permis d'imprimer.

L'inspecteur général des études, chargé de l'administration de l'Académie de Paris.

ROUSSELLE.

Les faits que ce Mémoire renferme suffisent pour établir ou plutôt pour confirmer l'existence de deux classes distinctes d'huiles essentielles ; celles qui renferment du carbone et de l'hydrogène seulement, et celles qui renferment en outre de l'oxygène.

Les analyses citées plus haut permettent de penser que ces composés, ramenéés par des procédés convenables à un état constant, réaliseront tous des composés définis dignes d'intérêt.

Malheureusement, les fraudes, si communes dans cette branche de commerce, rendent une étude de ce genre plus longue et plus pénible qu'elle ne le serait naturellement. Aussi je ne me flatterais pas de lui donner tous les développemens qu'elle peut recevoir, si je ne comptais sur la bienveillance de personnes qui ont eu

L'occasion de recueillir des produits particuliers provenant des huiles essentielles. M. Bonastre, à qui l'on doit des observations fort curieuses sur des produits de cette nature, a bien voulu déjà mettre sa collection à ma disposition, et j'espère pouvoir donner bientôt l'analyse des produits qui ont été découverts par cet habile chimiste.
