

QD101.2  
64  
1874

PRÉCIS  
D'ANALYSE CHIMIQUE  
QUALITATIVE

---

1. L'analyse chimique a pour objet la détermination de la composition d'une matière quelconque. Elle est dite *qualitative*, lorsqu'elle ne considère dans une substance que la nature de ses parties constituantes, qu'elles soient simples ou composées, sans s'occuper de leurs proportions; on l'appelle *quantitative*, lorsqu'elle enseigne la manière de séparer ces parties constituantes les unes des autres, et de déterminer leurs proportions en poids ou en volumes.

Toute recherche analytique commence évidemment par des déterminations qualitatives. Elles consistent en général à mettre la substance qu'on examine en contact avec des corps connus, appelés *réactifs*, et à provoquer ainsi des *réactions*, c'est-à-dire des phénomènes très-apparens, des changements d'état, de forme ou de couleur, dus aux combinaisons ou aux décompositions chimiques qui s'opèrent dans les corps mis en présence.

Les réactifs qu'on emploie à cet effet sont, dans la plupart des cas, des acides, des alcalis ou des sels très-communs dont la chimie élémentaire fait connaître les proprié-

tés, et qu'on trouve ordinairement dans le commerce, mais dans un état de pureté incomplète. Il est indispensable, lorsqu'on fait des analyses, de savoir purifier les réactifs.

Le plus souvent les réactifs sont employés en dissolution dans l'eau, et mis, sous cette forme, en contact avec la substance à analyser, également dissoute; on opère alors, comme on dit, *par voie humide*. Les dissolutions, les précipitations, et en général les phénomènes qu'on observe dans ce genre d'analyse, reviennent presque toujours à de *doubles décompositions*. Dans quelques cas l'analyse s'effectue *par voie sèche*: la substance à examiner et le réactif sont alors mis en présence, à l'état solide, avec le concours d'une forte chaleur; on produit ainsi des phénomènes de combustion ou de réduction, et même aussi de doubles décompositions, comme par la voie humide. Le *chalumeau* est un puissant auxiliaire pour ces essais par voie sèche.

Lorsqu'il s'agit d'appliquer les réactions, il est nécessaire de suivre une marche méthodique, sans cela on n'est jamais sûr de déterminer tous les éléments de la substance soumise à l'analyse, et même on s'expose quelquefois à confondre entre elles certaines parties constituantes. Cette marche méthodique est la même pour toutes les substances minérales, qu'elles soient des composés chimiques définis ou de simples mélanges: cependant on la modifie et l'on peut même l'abrégier dans beaucoup de cas spéciaux, comme dans l'analyse des mélanges gazeux, des eaux minérales, et en général des matières où l'on est assuré d'avance de ne pas trouver certains éléments ou certains composés. Quant à l'analyse qualitative des substances végétales et animales, elle rentre aussi dans les cas particuliers qui ne comportent pas l'application d'une méthode générale, et qui réclament même de

la part de l'expérimentateur des connaissances très-solides en chimie organique.

Les recherches qualitatives, surtout quand elles portent sur des matières d'une composition complexe, exigent de l'opérateur beaucoup d'ordre, de patience, de persévérance, ainsi que des soins minutieux et une scrupuleuse attention. L'analyse chimique, dit Berzelius, met à l'épreuve tout à la fois les connaissances, le jugement et l'exactitude du chimiste. L'habitude de voir et de manier les substances facilite sans doute beaucoup les recherches et les rend bien plus expéditives, mais souvent aussi elle inspire une confiance exagérée, contre laquelle il faut se tenir en garde, car elle porte à négliger des essais dont le résultat peut être inattendu. Il importe donc, en général, de poursuivre l'analyse qualitative jusque dans ses moindres détails, et de soumettre à l'expérience toute conjecture, quelque fondée qu'elle puisse paraître.

Quelques mots sur l'origine de l'analyse et sur l'importance qu'elle a prise depuis que la chimie est devenue une science positive, feront mieux apprécier les difficultés qu'on avait à vaincre pour arriver à la connaissance des moyens de recherche que possèdent aujourd'hui les chimistes.

**2. Historique.** — Les méthodes analytiques n'ont atteint leur perfection actuelle que depuis un petit nombre d'années. Presque inconnues il y a un siècle, elles forment maintenant une branche spéciale de la chimie qui naquit en France à la suite des immortels travaux de Lavoisier, et se développa ensuite rapidement dans toute l'Europe.

Que pouvait être l'analyse avant cette époque mémorable,

si ce n'est un certain nombre de procédés sans liens scientifiques, absolument dénués de principes positifs ?

Les notions que l'on avait sur la matière étaient si incomplètes et souvent si fausses que l'on ne voyait rien d'immuable dans l'essence des corps et que l'on admettait, par exemple, que la silice pouvait se transformer en alumine. On ne savait rien, ou presque rien, sur la nature de l'air et de l'eau, ces grands milieux dans lesquels s'accomplissent la plupart des phénomènes chimiques. Enfin, on méconnaissait entièrement cet axiome fondamental que, dans toute décomposition, le poids initial de la matière sur laquelle on opère est nécessairement égal à la somme des produits fournis par la réaction. Évidemment l'analyse proprement dite n'a pu devenir sérieuse que du moment où Lavoisier, ayant formulé cette grande vérité que « dans la nature, rien ne se perd, rien ne se crée, » donna le premier aux chimistes la loi de la précision qu'ils doivent apporter dans leurs travaux.

Toutefois, il faut aussi reconnaître l'heureuse influence exercée par l'opiniâtreté et la sagacité que les alchimistes ont su mettre dans beaucoup de leurs recherches. Non-seulement ont leur dû une foule de documents utiles, mais ils nous ont même légué quelques procédés dont la science moderne tire encore le plus grand profit. Ces procédés se rattachent particulièrement aux essais par la voie sèche, qui, sous le nom de *Docimasie*, constituent un art dont l'origine remonte à une époque fort reculée.

Les anciens savaient déjà déterminer, sur de petites quantités de matières, la richesse et le rendement des minerais d'or et d'argent. L'opération si ingénieuse de la coupellation leur était connue dans tous ses détails, et

Geber, fondateur de l'école des chimistes arabes, la décrit dès le huitième siècle avec une clarté et une précision remarquables. Peu à peu les faits se multiplient, les moyens d'essai deviennent de plus en plus exacts, et l'on voit, dans le cours du dix-huitième siècle, s'introduire l'usage du chalumeau pour l'étude de la composition qualitative des minéraux. Ce genre d'essai acquit bientôt en Suède, entre les mains de Bergmann et de Gahn, toute la perfection dont il était susceptible.

Ce n'est en réalité qu'au dernier siècle que les réactions de la voie humide fixent l'attention sérieuse des chimistes et s'imposent comme un puissant moyen d'investigation. D'abord obscures et confuses, ces réactions deviennent bientôt, par une observation mieux dirigée, suffisamment sensibles et fidèles pour pouvoir être appliquées avec succès à la détermination de la plupart des substances que contiennent les eaux minérales; détermination que Duclos avait déjà commencée à Paris au dix-septième siècle<sup>1</sup>. Une fois créée, l'*analyse par les dissolvants* ne tarde pas à prendre plus d'extension. Les liqueurs d'épreuves, les *intermédiaires*, comme on appelle alors les réactifs, se multiplient considérablement. Les doubles décompositions commencent à être interprétées logiquement. Le phénomène de la précipitation est étudié avec soin, on en décrit toutes les circonstances, on cherche à préciser ce qui s'y passe, à en saisir les résultats et les causes, et l'on parvient à le faire naître à volonté dans une foule d'opérations. Dès lors l'emploi des réactifs est destiné, non-seulement à signaler la présence des diverses substances définies, mais aussi à en

1. Voy. FOURCROY, *Système des connaissances chimiques*, I, 20.

opérer quelquefois la séparation et le dosage. Les écrits du milieu du dernier siècle abondent sur ce sujet en renseignements curieux; on en trouve particulièrement de fort précis dans les ouvrages de Macquer, le dernier et le plus illustre représentant français de la doctrine du phlogistique.

Le mouvement des idées qui se manifeste dans la seconde moitié de ce siècle imprime à la chimie une direction toute nouvelle. Les procédés analytiques se ressentent de cette puissante impulsion, et les progrès de la science générale préparent et assurent les perfectionnements qu'ils doivent bientôt acquérir. Parmi les chimistes célèbres de cette grande époque, dont les travaux se rattachent plus particulièrement à l'analyse, on remarque : Bergmann en Suède, Klaproth en Allemagne, Kirwan en Angleterre, Proust et Vauquelin en France.

Proust, doué d'une extrême habileté dans l'art des manipulations, détermina la composition d'un grand nombre de substances définies avec une précision qui aurait pu suffire à fonder la loi des nombres proportionnels <sup>1</sup>. Vauquelin, très-familiarisé avec les effets des réactifs, s'attachant à déterminer la composition qualitative et quantitative des minéraux, fut conduit aux belles découvertes du chrome et de la glucine. On a aussi de lui un travail fort important, publié en 1799 sous le titre de *Réflexions sur l'analyse des pierres en général et sur les résultats de plusieurs de ces analyses*, dans lequel il insiste sur les relations intimes qui lient la minéralogie à la chimie, et décrit avec beaucoup de clarté la manière de procéder à l'analyse des silicates <sup>2</sup>. Kla-

1. Voy. DUMAS, *Philosophie chimique*, p. 220.

2. *Annales de chimie*, 1<sup>re</sup> série, XXX, 66.

proth de son côté s'occupait du même sujet avec un succès égal; on peut dire qu'avec Proust et Vauquelin il concourut à poser les bases du système actuel de minéralogie et à consolider l'œuvre déjà si bien ébauchée par Cronstedt, Bergmann et Kirwan.

Malgré ces riches matériaux, la science ne possédait point encore une méthode générale d'analyse; c'est à Thénard qu'était réservée la gloire de la créer. Cet illustre chimiste, saisissant les liens de tous les procédés épars décrits par ses devanciers, en conçut en quelque sorte l'unité, et fut le premier à les réunir en corps de doctrine et à les formuler en principes généraux. On les trouve exposés dans le quatrième volume de son traité, sous le titre de *Principes généraux de l'Analyse chimique*. Jusqu'alors nul ouvrage de ce genre n'avait été composé; aussi, cette partie du traité de Thénard, qui parut en 1816, eut-elle dans la science un tel retentissement qu'une traduction spéciale en fut faite en Allemagne, dès 1818, sous le titre de : *Anleitung zur chemischen Analyse* <sup>1</sup>. M. Persoz a fait ressortir avec netteté le caractère fondamental de la marche analytique de Thénard en la désignant sous le nom de *Méthode d'élimination générique*. Elle consiste à partir du problème le plus complexe et à supposer que la substance proposée renferme tous les corps connus. Si ceux-ci ne se trouvent point à l'état salin, on les y fait passer par des opérations préliminaires, de manière à combiner toutes les bases avec un acide déterminé, et tous les acides avec une base également déterminée. Par là, on est conduit à se livrer à deux genres de recherches : à celle des corps qui font fonction

1. L'ouvrage en entier ne fut traduit qu'en 1825.

de base, et à celle des corps qui font fonction d'acide. A l'aide de quelques réactifs généraux on établit alors, dans chacune de ces classes, un certain nombre de groupes, que l'on subdivise ensuite de plus en plus en leur appliquant des réactions spécifiques convenablement choisies. Enfin, l'examen des propriétés caractéristiques du dernier produit de l'opération permet de conclure si l'on a affaire à tel corps connu ou à tel corps nouveau. Ainsi, de séparation en séparation on doit arriver du problème le plus compliqué au problème le plus simple, et cela en mettant sans cesse en opposition les caractères respectifs de tous les corps<sup>1</sup>.

Cette marche, aussi sûre que rationnelle, ne pouvait manquer de passer immédiatement dans la pratique. Les grands travaux de Berzelius et ceux de tant d'autres chimistes célèbres en ont sans doute élargi le cadre et modifié les détails, mais ils n'en ont altéré ni les bases ni le caractère. L'extension de plus en plus grande que prennent, à notre époque, les recherches analytiques, l'intérêt général qui s'y attache par suite des services incessants qu'elles rendent tant à la science pure qu'à la médecine, à la pharmacie, à l'agriculture et à l'industrie, imposent aux chimistes le devoir de ne pas méconnaître les titres du fondateur de l'analyse. Une lecture attentive des divers chapitres qui composent le *Précis* de Thénard permet d'affirmer que ce travail est non-seulement le point de départ de tous les ouvrages qu'on a faits depuis sur ce sujet tant en France qu'à l'étranger, mais qu'il contient déjà les principes de la marche systématique qu'on suit encore de nos jours. Ajoutons que la supériorité du talent d'exposition qui distinguait

1. Voy. PERSOZ, *Introduction à l'étude de la chimie moléculaire*, page 758. Strasbourg, 1839.

Thénard attirait à son cours d'analyse du Collège de France les hommes avides de science de toutes les nations; aussi nul mieux que lui n'était fait pour vulgariser les principes que son esprit généralisateur avait conçus avec tant de méthode.

Depuis cette époque, les méthodes n'ont cessé de s'étendre et de se développer; les procédés sont devenus plus précis, et assez simples en même temps pour pouvoir être exécutés dans les laboratoires les plus modestes. Ces progrès, qui rendent les études analytiques aussi utiles qu'attrayantes, aussi instructives que peu dispendieuses, permettent de les recommander à tous ceux qui désirent à la fois acquérir des connaissances solides en chimie générale, et se familiariser dans l'art de bien conduire des opérations délicates.

3. Ce volume est consacré à l'exposition des principes élémentaires de l'analyse qualitative. Il est divisé en cinq parties, savoir :

PREMIÈRE PARTIE. — On y trouve la description des opérations les plus importantes et des indications générales sur le matériel d'un laboratoire d'analyse.

DEUXIÈME PARTIE. — Elle comprend l'étude des *réactifs*, leur préparation, leur usage, la manière de reconnaître leur pureté, etc.

TROISIÈME PARTIE. — Elle a pour objet l'étude des *réactions* que présentent avec les réactifs les acides, bases et sels les plus usuels; elle renferme également l'indication des minéraux et des produits industriels dans lesquels se rencontrent ces composés.

QUATRIÈME PARTIE. — Elle contient la description de la *méthode générale* qu'on peut appliquer pour l'analyse de

toutes les substances minérales par voie humide, ainsi que les règles à suivre pour l'emploi du chalumeau dans les essais par voie sèche.

CINQUIÈME PARTIE. — Elle renferme les méthodes qu'on emploie dans quelques analyses spéciales, comme celle des sels définis, des mélanges gazeux, des eaux minérales, des matières végétales et animales, etc.

auxquelles on désire les soumettre. Il faut aussi réserver une place convenable pour la lampe d'émailleur, dont on ne saurait se passer dans un laboratoire. Quant aux réactifs proprement dits (voy. Deuxième partie), ils doivent être réunis dans une boîte à compartiments, que l'on place à proximité de la table destinée aux manipulations. Le fréquent usage que l'on fait de l'eau distillée nécessite pour celle-ci une fontaine spéciale en verre munie d'un robinet en étain.

Quand on a beaucoup d'analyses à faire, et surtout des analyses quantitatives, il est fort utile d'avoir une petite pièce séparée, mais de plain-pied avec le laboratoire. On y place les balances de précision, le baromètre, la machine pneumatique et les autres instruments que les vapeurs acides pourraient altérer.

7. Nous ne saurions mieux terminer cet article qu'en recommandant aux commençants les excellents préceptes posés par Macquer, pour la tenue d'un laboratoire<sup>1</sup>.

« Il faut bien se persuader, dit-il, que l'arrangement, l'ordre et la propreté sont essentiellement nécessaires dans un laboratoire. Toutes les fois qu'on se sert d'un vase quelconque, il faut le laver avec soin et le remettre à sa place : on doit mettre des étiquettes sur toutes les substances, tous les mélanges et produits d'opérations que l'on conserve dans des flacons ou autrement. Il faut les examiner, les nettoyer et renouveler de temps en temps les étiquettes. Quelque insignifiants et quelque fatigants que paraissent ces soins, ils sont cependant les plus importants,

1. MACQUER, *Dictionnaire de chimie*.