

ABRÉGÉ
DE CHIMIE

CHIMIE ORGANIQUE.

Parmi les différents corps simples dont les propriétés ont été examinées dans la première partie de cet ouvrage, on n'en connaît qu'un petit nombre qui entrent dans la constitution des végétaux et des animaux. Certaines substances organiques sont composées uniquement de carbone et d'hydrogène; d'autres, plus nombreuses, sont formées d'oxygène, de carbone et d'hydrogène; celles qui se trouvent principalement dans l'organisation animale contiennent de l'oxygène, du carbone, de l'hydrogène et de l'azote. Un grand nombre de composés organiques artificiels, et même certains produits naturels, renferment du soufre, du chlore, du brome, de l'iode, du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, du zinc, etc.

On donne le nom de *principe immédiat organique* à tout corps dont on ne peut séparer plusieurs sortes de matières sans en altérer évidemment la nature.

Les principes immédiats organiques existent rarement à l'état de pureté dans les êtres organisés; on doit, pour les étudier convenablement, les séparer des autres principes immédiats avec lesquels ils se trouvent mélangés. La partie de la chimie organique qui traite de la séparation des principes immédiats organiques a reçu le nom d'*analyse organique immédiate*.

L'analyse immédiate des matières organiques présente souvent de grandes difficultés en raison de la nature même des corps que l'on se propose d'extraire. Les substances organiques sont éminemment mobiles et altérables par les agents énergiques, tels que la chaleur, les acides et les alcalis concentrés. Aussi, dans l'analyse organique immédiate, ne peut-on employer que des réactifs neutres, tels que l'eau, l'alcool, l'éther et les

huiles essentielles. La chaleur n'est appliquée qu'avec de grandes précautions; car si elle détermine quelquefois la volatilisation des principes immédiats, souvent aussi elle les modifie ou les décompose complètement.

Les substances organiques étant toutes décomposées sous l'influence d'une température suffisamment élevée, avant de commencer leur étude nous croyons utile de présenter ici quelques notions générales sur les principales modifications que ces corps organiques éprouvent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur.

Action de la chaleur sur les substances organiques. —

Toutes les substances organiques sont décomposées lorsqu'on les soumet à l'influence d'une température très-élevée. Les substances qui paraissent résister le mieux à l'action de la chaleur sont elles-mêmes détruites quand on les maintient pendant longtemps à une température rouge.

Lorsqu'au lieu de porter brusquement une matière organique à une température élevée, on la chauffe avec précaution, on observe, suivant la nature de la substance, trois ordres de phénomènes :

1° Elle distille sans altération : tels sont l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'acide acétique, etc.

2° Une partie se volatilise, tandis que l'autre se décompose : tels sont l'acide oxalique et l'indigotine.

3° Elle s'altère complètement : tels sont l'amidon, la gomme, le sucre, les résines, etc.

Les corps qui appartiennent à la première série sont extraits, dans une analyse organique immédiate, au moyen de la distillation; pour les isoler, on peut même exposer la substance qui les contient à quelques degrés au-dessus de leur point d'ébullition. Les corps de la deuxième série ne peuvent être soumis à une température plus élevée que celle où ils distillent, car alors ils s'altèrent complètement; mais on peut opérer quelquefois leur distillation à une température inférieure à leur point d'ébullition, soit en les chauffant en présence d'un gaz ou de la vapeur d'eau, soit en les distillant dans le vide. C'est en chauffant certaines huiles essentielles avec de l'eau que l'on parvient à les distiller au-dessous de leur point d'ébullition, sans les altérer. On a pu également distiller dans le vide plusieurs corps gras qui sont décomposés en partie lorsqu'on essaye de les distiller sous la pression ordinaire (M. Chevreul).

Nous présenterons ici les observations générales qui ont été faites sur l'action que la chaleur exerce sur les substances de la

troisième série, c'est-à-dire sur celles qui se décomposent complètement par l'action de la chaleur.

On admet généralement qu'une substance organique est d'autant moins volatile qu'elle est plus oxygénée. Ainsi les acides organiques qui contiennent à l'état anhydre 3 ou 5 équivalents d'oxygène sont généralement volatils; ceux qui contiennent un plus grand nombre d'équivalents d'oxygène se décomposent, au contraire, par l'action de la chaleur. Les corps neutres qui, comme le sucre, l'amidon, la cellulose, sont très-oxygénés, se détruisent également lorsqu'on les chauffe.

Les corps organiques décomposables par la chaleur dégagent des substances volatiles et gazeuses et laissent un résidu de charbon.

Les matières volatiles produites par la distillation des corps organiques sont, en général : l'eau, l'acide acétique, des acides très-divers, des corps goudronneux, de la naphthaline, des carbures d'hydrogène liquides, etc.

Les gaz sont : l'acide carbonique, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, des carbures d'hydrogène, et de plus l'acide sulfhydrique ou l'ammoniaque, lorsque les corps organiques sont sulfurés ou azotés.

On a donné le nom de *corps pyrogénés* aux substances qui résultent de l'action de la chaleur sur les matières organiques.

Pour trouver les rapports qui lient le corps pyrogéné à celui qui l'a engendré, on s'est appliqué d'abord à opérer la distillation des corps organiques à une température aussi basse que possible, et dans des conditions telles, qu'il fût possible de déterminer cette température au moyen d'un thermomètre et de la maintenir à volonté, sans toutefois en augmenter l'intensité.

Le corps dont on veut étudier la distillation est placé dans une cornue de verre qui plonge dans un bain d'huile ou d'alliage fusible; un thermomètre plongé dans le bain en donne la température. On chauffe avec précaution; dès que la matière organique éprouve une modification qui est annoncée par le dégagement de la vapeur d'eau, par la formation d'un gaz, ou par la production d'une substance volatile, on maintient la température constante jusqu'à ce que le phénomène qui s'est manifesté ait complètement cessé. Alors on augmente la température en apportant les mêmes précautions que celles que nous venons d'indiquer, et quelquefois on voit apparaître un second phénomène qui est caractérisé par la production d'un nouveau corps pyrogéné.

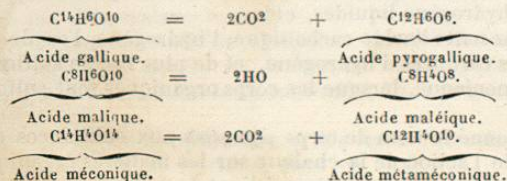
Ce mode de distillation ménagée a permis de reconnaître des dédoublements qu'on n'aurait pu apprécier avec netteté, si l'on

eût distillé le corps organique à feu nu, comme on le faisait autrefois.

En étudiant l'action de la chaleur sur un grand nombre d'acides organiques, on a constaté l'existence d'un rapport très-simple entre l'acide pyrogéné et celui qui lui a donné naissance. Cette loi, formulée d'une manière générale pour la distillation des acides organiques, peut être exprimée de la manière suivante :

Lorsqu'on distille un acide organique au bain d'huile, il se forme un acide pyrogéné qui diffère de l'acide primitif par de l'eau et de l'acide carbonique, ou par l'un ou l'autre de ces éléments; on constate, pendant cette distillation, un dégagement de vapeur d'eau et d'acide carbonique purs (Pelouze).

Les formules suivantes représentent la production de quelques acides pyrogénés, d'après la loi précédente :



Ces phénomènes présentent une telle netteté, qu'il est quelquefois possible d'opérer la distillation d'un acide organique sans laisser dans la cornue de traces de charbon. L'acide organique, dans ce cas, se transforme entièrement en un acide pyrogéné, en eau et en acide carbonique.

En s'appuyant sur les observations précédentes, on a pu régulariser la distillation de certains corps neutres en les chauffant avec des bases, telles que la chaux ou la baryte, qui fixent l'acide carbonique et l'eau. C'est ainsi que le sucre et la gomme, qui donnent, quand on les distille seuls, des produits goudronneux très-complexes, produisent au contraire des corps pyrogénés présentant une composition simple, lorsqu'on les distille avec de la chaux (Fremy).

Action de l'oxygène sur les substances organiques. —

Les corps organiques solides formés d'oxygène, de carbone et d'hydrogène ne s'altèrent pas, en général, lorsqu'on les soumet, après les avoir complètement desséchés, à l'influence de l'oxygène ou de l'air atmosphérique et qu'on opère à la température

ordinaire; mais si on les chauffe avec un excès d'oxygène, ils se transforment en eau et en acide carbonique.

L'oxygène agit même à la température ordinaire sur un grand nombre de corps organiques sous l'influence de l'humidité, et les modifie alors profondément en leur faisant éprouver une sorte de combustion lente qui a été nommée *éremacausie*.

(M. Liebig.)

Les substances qui sont brûlées lentement par l'oxygène sont principalement les huiles grasses, les huiles essentielles, un grand nombre de corps azotés qui font partie de l'organisation animale, tels que la fibrine, l'albumine, la caséine.

Ces combustions lentes ont lieu principalement sous l'influence de certains corps azotés qui sont eux-mêmes en état de décomposition, et que l'on nomme *ferments*: il arrive même que des corps qui, tels que l'alcool et la cellulose, se conservent indéfiniment au contact de l'air lorsqu'ils sont purs, absorbent l'oxygène de l'air quand on les met en présence de ferments. Ainsi l'alcool se change en acide acétique, et la cellulose se transforme en *humus* ou en *acide ulmique*.

L'oxygène, agissant à la température ordinaire sur les corps organiques, donne naissance à un dégagement d'acide carbonique. Les huiles siccatives introduites dans une éprouvette contenant de l'oxygène se résinifient à la longue et transforment ce gaz en acide carbonique (de Saussure).

La cellulose que l'on abandonne à l'air se change, sous l'influence de l'humidité, en humus, et réagit sur l'oxygène de l'air qu'elle transforme en acide carbonique.

Ces sortes de combustions sont favorisées par la présence des bases alcalines et terreuses: le tannin et l'acide gallique, mêlés à une dissolution de potasse, absorbent rapidement l'oxygène et donnent naissance à des composés bruns (M. Chevreul). Un mélange d'acide pyrogallique et de potasse absorbe l'oxygène avec rapidité, et peut être employé pour faire l'analyse de l'air.

(M. Liebig.)

Plusieurs substances poreuses facilitent, par leur présence, la combustion lente des corps organiques. Ces substances sont l'éponge de platine, le noir de platine, la pierre ponce, le charbon de bois, etc.

Il existe un certain nombre de corps qui s'opposent, par leur présence, à la combustion lente des matières organiques: tels sont les huiles empyreumatiques, la créosote, les sels mercuriels, l'acétate de fer, le sulfate de cuivre, etc.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

Les substances organiques étant, en général, formées de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, il est fort important de déterminer les proportions exactes de ces éléments qui entrent dans les corps organiques. C'est précisément le but que l'on se propose dans l'analyse élémentaire des substances organiques.

On a essayé pendant longtemps d'analyser les matières organiques en les soumettant à l'action d'une température élevée et en déterminant la nature des corps pyrogénés qui prennent naissance; mais il est facile de comprendre pourquoi ces expériences n'ont donné aucun résultat satisfaisant. En effet, le nombre, la composition, la nature même des corps pyrogénés, varient avec la température à laquelle a été soumise la substance qui les a produits; en outre, ces corps pyrogénés, dont quelques-uns sont à peine connus, ne présentent souvent aucun rapport simple avec la composition de la matière soumise à l'action de la chaleur.

C'est Lavoisier qui, le premier, fit entrer les éléments d'une matière organique dans des combinaisons faciles à doser et d'une composition connue; il appliqua à la chimie organique la méthode d'analyse qu'on suit en chimie minérale. Lorsqu'on veut, en effet, analyser une substance inorganique, un alliage, par exemple, on n'en dose pas ordinairement les éléments à l'état de liberté, mais on les engage dans des combinaisons dont on connaît exactement la composition. Ainsi l'étain est dosé à l'état d'acide stannique, le baryum, le plomb à l'état de sulfates, etc.

Lavoisier appliqua le même principe à l'analyse des matières organiques. Il les brûlait à l'aide d'un miroir ardent, dans de grandes cloches remplies d'oxygène, et convertissait ainsi leur carbone en acide carbonique, leur hydrogène et leur oxygène en eau: le poids de l'acide carbonique et celui de l'eau servaient à calculer la composition de la substance organique.

Toutefois les appareils dans lesquels opérait cet illustre chimiste étaient compliqués, et l'exactitude de ses analyses n'a pas été confirmée par les chimistes qui ont fixé les bases de l'analyse organique.

Gay-Lussac et Thenard, Berzelius, M. Chevreul, ont fait connaître des méthodes d'analyse organique fort exactes; le procédé d'analyse organique que tous les chimistes emploient aujourd'hui est dû à M. Liebig: nous le décrirons ici en détail avec les principaux perfectionnements qu'il a reçus.

Cette méthode est fondée sur un principe aussi simple qu'exact;

elle a contribué beaucoup aux progrès si rapides que la chimie organique a faits de nos jours.

La substance organique est brûlée avec un corps riche en oxygène, comme l'oxyde de cuivre ou le chromate de plomb; on la transforme ainsi en acide carbonique et en eau que l'on pèse séparément. Le poids de l'acide carbonique sert à calculer la proportion de carbone contenue dans la matière organique. Le poids de l'eau permet également de calculer la proportion d'hydrogène: si le poids de l'hydrogène ajouté à celui du carbone représente le poids de la substance soumise à l'analyse, c'est que cette matière n'est pas oxygénée; dans le cas contraire, la différence exprime le poids de l'oxygène contenu dans la substance.

Le principal avantage que présente cette méthode, est de déterminer au moyen de la balance, et par conséquent avec une grande exactitude, le carbone et l'hydrogène des corps organiques.

ANALYSE D'UNE SUBSTANCE ORGANIQUE NON AZOTÉE.

Nous supposerons que la substance qu'il s'agit d'analyser a été soumise préalablement à une dessiccation complète.

Nous supposerons également que le corps soumis à l'analyse ne contient pas d'azote.

Avant de commencer l'analyse, l'opérateur dispose les différentes parties de son appareil, que nous décrirons successivement.

Tube à combustion. — On choisit d'abord un fort tube de verre peu fusible, long de 1 mètre environ, ayant un diamètre intérieur de 9 à 15 millimètres et d'une épaisseur de 2 millimètres. On effile ce tube à la lampe d'émailleur, de manière à lui donner la forme représentée dans la figure 131. On le ferme en *a*.

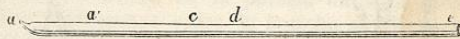


Fig. 131.

Quand on veut employer le tube, on le nettoie d'abord intérieurement avec un morceau de papier joseph fixé à l'extrémité d'une tige de fer; on le dessèche en le chauffant légèrement et en introduisant dans l'intérieur un autre petit tube de verre servant à aspirer de l'air chaud qui opère ainsi la dessiccation.

Le tube à combustion, une fois effilé, doit avoir une longueur de 60 à 70 centimètres.

Quand le tube est sec, on le ferme avec un bouchon.

Tube à chlorure de calcium. — Le tube à chlorure de calcium est destiné à condenser l'eau qui se produit pendant la combustion. Ce tube est représenté figures 132 et 133.

On doit s'assurer que le chlorure de calcium ne contient pas



Fig. 132.



Fig. 133.

de chaux en excès; car alors ce corps absorberait non-seulement l'eau, mais une partie de l'acide carbonique produit pendant la combustion, et l'analyse serait inexacte.

Pour préparer du chlorure de calcium aussi neutre que possible, on dessèche au rouge naissant le chlorure de calcium du commerce, que l'on a préalablement humecté avec de l'acide chlorhydrique: la dessiccation ne doit pas être poussée jusqu'à ce que le chlorure entre en fusion; on a remarqué, en effet, que le chlorure de calcium qui reste poreux absorbe plus facilement l'eau que celui qui a été fondu. On peut remplacer le tube à chlorure de calcium par un tube condensateur en U (fig. 134), contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré. Pour faire servir ce tube condensateur plusieurs fois, on introduit dans son intérieur un petit tube *c*, fermé à une de ses extrémités, que l'on vide après chaque analyse, et qui reçoit la plus grande partie de l'eau formée pendant la combustion.

Bouchon de liège. — On doit adapter au tube à combustion un

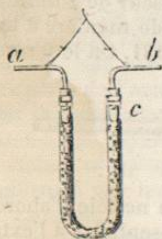


Fig. 134.



Fig. 135.

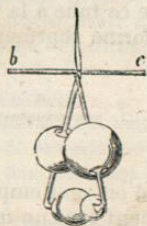


Fig. 136.

bouchon de liège (fig. 135), dans lequel vient s'introduire l'extrémité *b* du tube à chlorure de calcium, et qui établit ainsi une communication entre le tube à combustion et le tube à chlorure

de calcium. Ce bouchon doit être mou, lisse, aussi exempt que possible de pores et de nœuds; il doit entrer avec peine dans le tube à combustion: on perce dans l'axe de ce bouchon, avec une lime ronde et fine, un trou bien arrondi dans lequel pénètre avec difficulté la partie *b* du tube à chlorure de calcium. Le bouchon, avant d'être employé, est desséché à une température de 100 degrés. Cette dessiccation ne doit pas être opérée à une température plus élevée, car le bouchon deviendrait cassant et boucherait incomplètement.

Appareil à boules de Liebig. — Cet appareil est composé de cinq boules de verre mince disposées comme les représente la figure 136. Il renferme une dissolution de potasse destinée à retenir l'acide carbonique.

La première boule doit être assez grande pour contenir au besoin tout le liquide qui se trouve dans les autres boules.

On introduit dans l'appareil une dissolution de potasse à 45 degrés (densité 1,44), ou mieux d'une densité de 1,27. Il y aurait de l'inconvénient à employer une dissolution de potasse trop concentrée, parce que le carbonate de potasse qui prend naissance pendant l'opération, étant peu soluble dans un grand excès de potasse, se déposerait, obstruerait bientôt l'appareil et l'empêcherait de fonctionner.

Il faut également avoir le soin de prendre une potasse qui ne contienne pas de soude, parce que le carbonate de soude, étant à peine soluble dans la potasse concentrée, obstruerait également le condensateur: afin d'éviter la présence de la soude, on est dans l'habitude d'employer la potasse du tartre.

Pour remplir de potasse le condensateur de Liebig, on plonge l'extrémité *b* de l'appareil dans la dissolution de potasse caustique contenue dans un verre, et l'on fait monter la liqueur dans l'appareil en aspirant avec précaution par l'extrémité *c*. On doit donner à l'appareil la position indiquée figure 137, pour éviter l'introduction de la potasse dans la bouche; on peut, du reste, interposer entre la bouche et l'extrémité *c* de l'appareil un tube aspirateur (fig. 138).

La potasse étant introduite dans le condensateur, on dessèche intérieurement et extérieurement les deux bouts du tube avec de petits morceaux de papier buvard tordu, et l'on essuie l'appareil avec un linge bien sec.

Tube de caoutchouc. — L'extrémité *a*, du tube à chlorure de calcium, communique avec l'extrémité *b*, du condensateur à boules, au moyen d'un petit tube de caoutchouc.

Feuille de clinquant. — Pour éviter que le tube à combustion

ne fonde au moment où il est couvert de charbons rouges, on l'entoure d'une bande de clinquant que l'on a eu soin de faire



Fig. 137.

recuire. Cette bande est fixée avec de petits bouts de fil de cuivre également recuits.

Grille à combustion. — La grille sur laquelle on place le tube à combustion est de tôle forte; elle est longue de 70 à 80 centi-

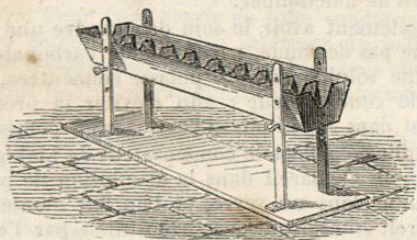


Fig. 139.

mètres (fig. 139). Le fond de la grille est percé d'étroites ouvertures transversales, qui laissent entrer l'air nécessaire à la combustion; cette grille est placée sur des supports de fer.

Écrans de tôle. — Il est utile dans quelques combustions, surtout dans l'analyse des substances volatiles, de préserver pendant un certain temps une partie du tube de l'action de la chaleur; on se sert alors d'écrans de tôle (fig. 140), que l'on met à cheval sur le tube à combustion.

Mortier. — Le mélange de la substance organique et d'oxyde de cuivre se fait dans un mortier de biscuit qui ne doit pas être

verni intérieurement; ce mortier est plus large que haut (fig. 141); avant de s'en servir on a le soin de le dessécher à l'étuve ou au-dessus d'un fourneau.



Fig. 140.

Fig. 141.

Oxyde de cuivre. — L'oxyde de cuivre que l'on emploie provient de la calcination de l'azotate de cuivre. On en remplit presque entièrement un creuset de Hesse d'un décilitre environ de capacité (fig. 142); le creuset est fermé avec son couvercle et soumis pendant vingt minutes à une température d'un rouge sombre. Pour se servir de l'oxyde, on laisse refroidir le creuset jusqu'à ce qu'on ait de la peine à le tenir dans la main sans se brûler. Il ne faudrait pas chauffer pendant longtemps le creuset à la température d'un rouge vif, car l'oxyde éprouverait alors une sorte de fritte et deviendrait difficile à pulvériser.



Fig. 142.

Lorsqu'on emploie, dans l'analyse, de la tournure de cuivre oxydée, on la calcine avec les mêmes précautions que l'oxyde de cuivre fin.

Chromate de plomb. — Dans quelques combustions difficiles, on remplace l'oxyde de cuivre par le chromate de plomb. Ce sel s'emploie comme l'oxyde de cuivre; on doit le faire chauffer dans un creuset avant de le mélanger avec la substance.

Substance soumise à l'analyse. — La substance que l'on se propose d'analyser peut être solide et non volatile, solide et volatile, liquide et volatile, liquide et non volatile.

La combustion de chacune de ces quatre espèces de corps demande des précautions particulières.

Si la substance est solide et non volatile, on la réduit en poudre aussi fine que possible, et on la laisse dans l'étuve jusqu'à ce qu'on la mélange avec l'oxyde de cuivre fin et qu'on l'introduise dans le tube à combustion. Une substance solide et volatile ne doit pas être desséchée à l'étuve; elle exige un mélange avec l'oxyde de cuivre moins intime que dans le cas précédent; la combustion est ordinairement plus facile.

Lorsque la substance est liquide et volatile, on l'introduit dans une, ou mieux dans deux petites ampoules de verre.

On pèse d'abord les ampoules vides, puis on les remplit avec le liquide que l'on se propose d'analyser.

Pour remplir ces ampoules, dont l'ouverture est capillaire, on commence d'abord par les chauffer à la lampe; on plonge ensuite la pointe dans le liquide; celui-ci se précipite dans l'ampoule dès que la température vient à s'abaisser. Si le liquide est très-volatile, il se réduit aussitôt en vapeurs qui chassent le liquide ainsi que l'air qui pourrait rester dans l'ampoule: dans ce cas, le liquide ne remplit l'ampoule que lorsqu'elle est tout à fait froide.

Si le liquide n'est pas très-volatile, il n'en arrive d'abord dans l'ampoule qu'une petite quantité; on chauffe alors de nouveau l'ampoule, et, lorsque le liquide qu'elle contient est en ébullition, on plonge de nouveau la pointe de l'ampoule dans le liquide, qui s'introduit alors à mesure que l'ampoule se refroidit.

Les ampoules étant remplies, on détermine au moyen d'une pesée la quantité de liquide qu'elles contiennent: on prend la différence entre le poids des ampoules avant et après l'introduction du liquide, puis on les introduit dans le tube à combustion.

Quand la substance n'est pas très-volatile, la pointe de l'ampoule peut rester ouverte pendant la pesée; mais, dans le cas contraire, on ne pèse l'ampoule qu'après en avoir fermé la pointe à la lampe; et, avant de l'introduire dans le tube à combustion, on fait un léger trait avec une lime fine sur le col de l'ampoule, on en brise la pointe et l'on fait tomber les deux parties de l'ampoule dans le tube à combustion.

Pour faire l'analyse des liquides peu volatils, comme les huiles, on les pèse dans des tubes, ou mieux dans des nacelles de verre. On a soin de faire pénétrer de l'oxyde de cuivre dans le tube ou l'ampoule qui contient le liquide; sans cette précaution, il pourrait rester dans le tube une petite quantité de matière carbonneuse non brûlée.

Dans l'analyse des liquides organiques peu volatils, nous conseillerons particulièrement l'emploi des nacelles de plomb ou d'étain, qui fondent facilement sous l'influence de la chaleur et mettent la matière organique en contact avec l'oxyde de cuivre.

PRATIQUE DE L'ANALYSE.

Nous supposons que l'on soumette à l'analyse une substance organique solide, comme le sucre.

On commence par faire rougir le creuset de Hesse qui contient l'oxyde de cuivre. Pendant cette calcination, on pèse avec soin le tube à chlorure de calcium, le condensateur de Liebig, et l'on pèse également avec une grande précision une quantité de sucre qui varie entre 0^{gr},350 et 0^{gr},600. Cette substance est placée dans une petite capsule de porcelaine ou de platine; on la laisse dans l'étuve jusqu'au moment du mélange.

On jette alors dans le mortier une petite quantité d'oxyde de cuivre encore très-chaud, on la broie rapidement avec le pilon, on l'introduit au moyen d'un entonnoir (*fig. 143*) dans le tube à combustion en l'agitant dans tous les sens; on la met ensuite de côté. Cette première opération, qu'on nomme un *lavage*, a pour but d'enlever les traces d'humidité et de substances étrangères qui pourraient se trouver dans le mortier et dans le tube à combustion. On introduit dans le tube à combustion une petite quantité d'oxyde de cuivre; quelques chimistes mettent dans cette partie du tube de l'oxyde de cuivre fin; d'autres introduisent un mélange d'oxyde fin et de tournure de cuivre grillée, qui facilite la rentrée de l'air à la fin de l'opération.

On jette dans le mortier 30 à 40 grammes d'oxyde de cuivre fin; on fait tomber sur cet oxyde la substance pulvérisée, en ayant soin de laver à plusieurs reprises avec de l'oxyde de cui-



Fig. 143.



Fig. 144.

vre la petite capsule qui la contenait. On mélange aussi exactement que possible l'oxyde de cuivre avec la substance, en broyant sans comprimer; le mélange est versé ensuite dans une main de cuivre (*fig. 144*) qui sert à introduire l'oxyde dans le tube à combustion au moyen de l'entonnoir: ce mélange se trouve dans le tube de *a* en *c*. On met dans le mortier une nouvelle quantité d'oxyde qui sert à *laver* le mortier, le pilon et la main de cuivre; on introduit cet oxyde de lavage dans le tube de *c* en *d*; on achève de remplir le tube de *d* en *e* avec de l'oxyde de cuivre fin et chaud jusqu'à 3 centimètres de son ouverture. On interpose quelquefois dans la colonne de *d* en *e* une certaine quantité de tournure de cuivre grillée qui divise la masse et facilite le passage du gaz.

Le tube à combustion étant ainsi disposé, on l'entoure d'une feuille de clinquant.

Si le mélange de substance organique et d'oxyde de cuivre a été fait par une main exercée et avec une grande rapidité, l'oxyde de cuivre employé encore chaud n'a absorbé qu'une petite quantité d'eau que l'on peut souvent négliger. On frappe alors à plusieurs reprises le tube dans toute sa longueur et à plat, sur une table, de manière à faire sortir l'oxyde de la partie effilée *a* du tube, et à former, dans toute l'étendue du tube, une espèce de canal qui permette, à la fin de l'analyse, la rentrée de l'air.

Lorsque, pendant le mélange, l'oxyde de cuivre a absorbé, à l'air, de l'humidité, et que l'on tient surtout à déterminer avec précision la proportion d'hydrogène contenue dans une substance organique, il est indispensable d'enlever par une dessiccation spéciale l'humidité qui a été absorbée par l'oxyde.

On met alors le tube à combustion dans l'auge AB (fig. 145),

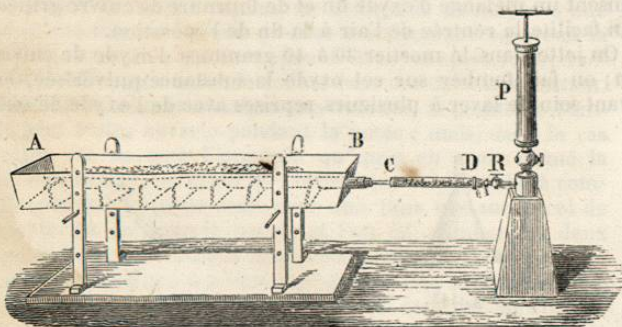


Fig. 145.

on le couvre dans toute sa longueur de sable chaud. Ce sable ne doit pas être chauffé à une température trop élevée, car la substance organique éprouverait un commencement de décomposition; il faut qu'une feuille de papier, mise dans la masse, en sorte sans être roussie.

Le tube à combustion communique avec un tube à chlorure de calcium CD par l'intermédiaire d'un bouchon, et ce tube à chlorure de calcium est lui-même en relation avec une petite pompe à main P. On aspire lentement l'air afin que l'oxyde de cuivre ne se trouve pas projeté dans l'intérieur du tube à chlorure de calcium. Lorsque le vide a été opéré une première fois,

on ouvre le robinet R, qui laisse rentrer dans le tube à combustion de l'air qui se dessèche en passant sur le chlorure de calcium; cette opération, étant répétée un certain nombre de fois, chasse toute l'humidité qui avait été absorbée par l'oxyde de cuivre.

Lorsque le mélange est bien desséché, on achève de monter l'appareil. On enlève le tube à combustion que l'on porte sur la grille; on y adapte le tube à chlorure de calcium et le condensateur de Liebig, qu'on réunit au moyen d'un tube de caoutchouc (fig. 146).

Avant de mettre du charbon autour du tube à combustion, il

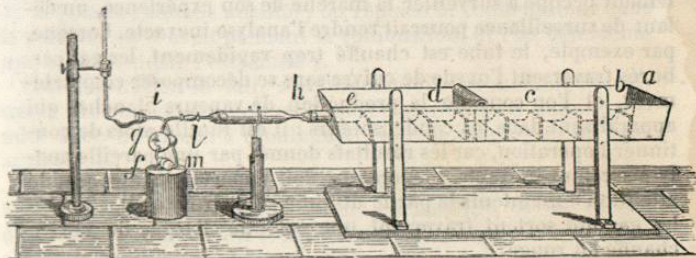


Fig. 146.

est important de s'assurer que l'appareil ne présente pas de fuite. Dans ce but, on incline légèrement le condensateur *f*, et l'on approche un charbon de la boule de verre *g*, de manière à faire passer quelques bulles d'air dans les boules suivantes. En enlevant ensuite le charbon, le liquide remonte dans la boule et conserve un niveau constant si l'appareil ne perd pas; dans le cas contraire, le liquide se tient dans les deux branches de l'appareil au même niveau: en cas de fuite, il faudrait nécessairement remonter tout l'appareil. On place l'écran de tôle en *d*, de manière à protéger la matière organique qui se trouve de *d* en *b*. Toutes ces précautions étant prises, on commence à chauffer avec précaution la partie *e* du tube, d'abord avec de petits charbons incandescents, et ensuite avec de plus gros.

L'air dilaté se dégage par l'extrémité *i* du condensateur; on recule l'écran de 8 à 10 centimètres; on ajoute de nouveau du charbon, et l'on arrive ainsi à la partie qui contient la substance organique.

A ce moment, le dégagement du gaz, qui d'abord était lent, devient plus rapide; il se dégage en premier lieu un mélange

d'acide carbonique et d'air, qui bientôt est remplacé par de l'acide carbonique pur.

L'opérateur doit alors se laisser guider par l'appareil à boules qui devient un véritable indicateur. Si le dégagement était trop rapide, il serait à craindre que l'acide carbonique ne fût pas absorbé entièrement; il faudrait s'empresse d'ôter quelques charbons; si le dégagement était lent, la combustion serait trop longue et le tube de verre soumis pendant longtemps à l'action de la chaleur, finirait par s'affaisser sur lui-même et entrerait en fusion.

Pendant la durée de l'analyse, qui dépasse rarement une heure, ou une heure et demie, l'opérateur doit être continuellement occupé à surveiller la marche de son expérience, un défaut de surveillance pourrait rendre l'analyse inexacte. Lorsque, par exemple, le tube est chauffé trop rapidement, les gaz carbonés traversent l'oxyde de cuivre sans se décomposer complètement, et l'on constate la production de vapeurs blanches qui apparaissent dans les condensateurs: il est inutile alors de continuer l'opération, car les résultats donnés par une pareille analyse seraient inexactes. L'opérateur doit apporter la plus grande attention à maintenir la partie du tube *ed* au rouge vif, afin que les gaz qui sortent traversent une colonne d'oxyde de cuivre chauffé au rouge.

La partie du tube qui sort du fourneau de 2 ou 3 centimètres doit être assez chaude pour qu'on ait de la peine à la tenir avec les doigts, et pas assez cependant pour que le bouchon commence à brûler. On met toujours de *a* en *b* quelques charbons rouges, lorsque la combustion de la matière organique commence, afin qu'il ne se produise pas dans cette partie de l'appareil des condensations de substances goudroneuses qui rendraient l'opération difficile à conduire.

Pendant la combustion on a soin d'incliner légèrement le condensateur de Liebig, de manière que la petite boule reste plus élevée que la grosse; cette inclinaison s'obtient en plaçant un petit bouchon sous l'appareil. On a remarqué que, dans cette position, le condensateur fonctionne avec plus de régularité.

Quand le tube à combustion est entièrement entouré de charbon et qu'il ne dégage plus de gaz, on considère la combustion comme terminée. Alors on élève la température du charbon en agitant l'air avec un écran de carton (*fig. 147*). Si le dégagement du gaz ne se manifeste plus, on met le condensateur à plat en enlevant le bouchon qui le tenait incliné; on enlève les charbons qui se trouvent en *ab*, et l'on place un écran en *b*: le refroidissement qui résulte de ces opérations détermine une ab-

sorption qui fait monter la dissolution de potasse dans la grosse boule du condensateur, qui est assez grande, comme nous l'avons dit, pour contenir tout le liquide. On casse l'extrémité effilée du

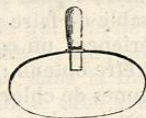


Fig. 147.

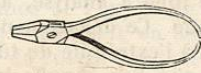


Fig. 148.

tube à combustion au moyen d'une pince (*fig. 148*): le niveau de la potasse retombe aussitôt; on replace le condensateur dans la position qu'il avait pendant la combustion, et l'on détermine une aspiration par l'extrémité *i*.

Cette aspiration se fait, soit directement en mettant l'extrémité *i* dans la bouche, soit en faisant communiquer cette extrémité avec un flacon à écoulement, soit en employant un tube aspirateur.

Cette dernière opération a pour but de remplacer par de l'air atmosphérique le mélange d'acide carbonique et de vapeur d'eau qui se trouve dans le tube lorsque l'analyse est terminée; ces deux corps se condensent, l'un dans le tube à chlorure de calcium, l'autre dans l'appareil à potasse. On fait passer l'air dans le tube jusqu'à ce que le gaz ne paraisse plus absorbé par la potasse, ce qui prouve qu'il ne reste plus d'acide carbonique dans le tube: l'expérience a démontré qu'il faut en faire passer environ un litre.

Lorsque l'on détermine l'aspiration avec la bouche, on constate que si la combustion a été opérée d'une manière complète, l'air que l'on introduit dans les poumons n'a aucune saveur; lorsque cet air laisse, au contraire, dans la bouche une impression d'huile empyreumatique, c'est que la substance n'a pas éprouvé une combustion parfaite: les résultats de l'analyse sont inexactes.

La combustion étant terminée, il ne reste plus qu'à détacher le tube à chlorure de calcium, ainsi que le condensateur de Liebig, à les porter dans la balance et à les peser quand ils sont froids; leur augmentation de poids fait connaître les quantités d'acide carbonique et d'eau qui résultent de la combustion de la substance organique. Ces nombres servent à calculer les quantités de carbone et d'hydrogène, en se fondant sur la composition bien connue de l'acide carbonique et de l'eau; on sait en effet que 100 parties d'acide carbonique contiennent 27, 27 de

carbone et que 100 parties d'eau contiennent 11,1 d'hydrogène : l'oxygène s'obtient par soustraction.

Il existe un certain nombre de corps organiques qui ne sont pas complètement brûlés par l'oxyde de cuivre : pour rendre leur combustion complète, il est indispensable de faire passer dans le tube à analyse, à la fin de l'expérience, un courant d'oxygène. Ce dégagement d'oxygène peut être obtenu : 1° en plaçant à l'extrémité du tube quelques grammes de chlorate de potasse que l'on chauffe lorsque l'analyse est terminée ; 2° en faisant communiquer l'extrémité du tube à analyse qui a été effilée dans ce but et que l'on brise à la fin de l'expérience, soit avec une petite cornue contenant du chlorate de potasse, soit avec un gazomètre qui dégage de l'oxygène pur et sec.

ANALYSE DES MATIÈRES ORGANIQUES AZOTÉES

La présence de l'azote dans une matière organique peut être constatée par divers moyens.

Lorsque la proportion de cet élément est considérable, il suffit de calciner la substance dans un petit tube de verre fermé par un bout ; il se dégage des gaz et des vapeurs dans lesquels il est facile de reconnaître l'ammoniaque à son odeur et à son action sur le papier rouge de tournesol. Mais quand la substance soumise à l'essai est peu azotée, l'ammoniaque qu'elle forme en se décomposant est masquée par des acides qui prennent naissance en même temps qu'elle ; pour constater la formation de l'ammoniaque, il faut alors chauffer la substance organique avec de la potasse, ou avec un mélange de chaux et de potasse ; l'ammoniaque se dégage à l'état de liberté, et tout l'azote contenu dans la substance organique concourt à sa formation.

On peut reconnaître les plus petites quantités d'azote dans une matière organique en la chauffant avec du potassium, après l'avoir préalablement desséchée avec le plus grand soin ; il se produit du cyanure de potassium dont la présence est facile à constater par les propriétés bien connues de ce composé (M. Lassaigne).

Quand on chauffe une substance organique azotée avec de l'oxyde de cuivre, il se produit de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau, tandis que l'azote se dégage en partie à l'état libre et en partie à l'état de bi-oxyde d'azote ou de vapeur nitreuse. Si l'on analysait une substance azotée, dans le but de déterminer la quantité de carbone et d'hydrogène qu'elle contient en lui appliquant le procédé que nous avons donné précédemment pour les corps non azotés, on trouverait pour le carbone un

nombre trop fort, parce que l'appareil à potasse n'absorberait pas seulement l'acide carbonique, mais dissoudrait une certaine quantité de vapeur nitreuse qui en augmenterait le poids.

Pour éviter cette cause d'erreur, on se sert de tubes à combustion qui sont de 15 à 20 centimètres plus longs que les tubes ordinaires : on y introduit la substance et l'oxyde de cuivre comme dans la méthode ordinaire ; seulement on achève de remplir le tube avec de la tournure de cuivre que l'on a légèrement oxydée à la surface et réduite ensuite dans un courant d'hydrogène sec : la colonne de cuivre a environ 20 centimètres de long. Le cuivre réduit présente une surface poreuse et décompose aisément les vapeurs nitreuses sous l'influence de la chaleur, absorbant l'oxygène et régénérant l'azote. On doit avoir soin de maintenir cette colonne de cuivre à une température rouge pendant toute la durée de la combustion.

Dosage de l'azote. — On peut employer deux méthodes très-différentes pour doser l'azote : dans l'une on dose cet élément à l'état gazeux (M. Dumas) ; l'autre consiste à chauffer les substances organiques avec un excès d'alcali de manière à dégager l'azote à l'état d'ammoniaque que l'on précipite ensuite par le chlorure de platine ou que l'on absorbe par une dissolution titrée d'acide sulfurique (M. Péligot). Nous décrirons successivement ces deux méthodes.

Dosage par les volumes. — Le premier procédé consiste à brûler la matière organique dans un tube d'où l'on a préalablement expulsé l'air, et à recevoir les produits de la combustion dans une éprouvette graduée où l'on sépare l'acide carbonique de l'azote à l'aide d'une lessive alcaline. Lorsque la combustion est terminée, on produit à l'extrémité du tube à combustion un courant d'acide carbonique qui entraîne dans l'éprouvette tout l'azote resté dans le tube. D'après le volume de l'azote ainsi obtenu, on détermine facilement le poids de ce corps (fig. 149).

On introduit dans un tube AE de 90 centimètres environ une certaine quantité de bicarbonate de soude que l'on place de A en B (M. O. Henry).

On met de B en C de l'oxyde de cuivre pur. Le mélange d'oxyde de cuivre et de matière organique est placé de C en D. De D en E se trouve le cuivre métallique réduit par l'hydrogène.

Le tube à combustion communique avec un tube de verre G long de 90 centimètres, qui vient se rendre dans une petite cuve à mercure J, sur laquelle est placée une éprouvette qui contient en K une dissolution concentrée de potasse.