

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.



On a placé entre le tube à combustion et le tube à dégagement une pompe L destinée à faire le vide dans l'appareil.

Dans ce procédé d'analyse, il est indispensable d'enlever tout l'air contenu dans l'appareil; le bicarbonate de soude qui est

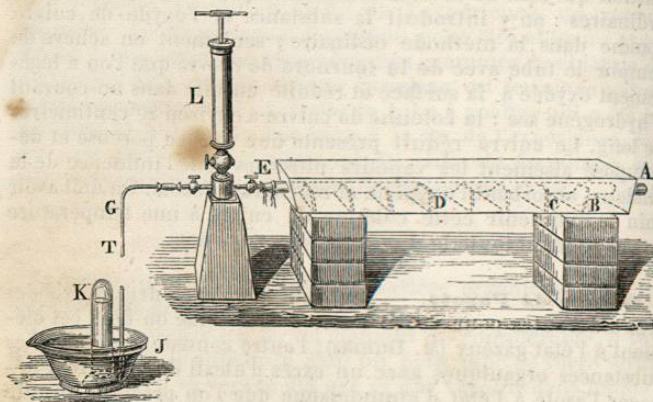


Fig. 149.

placé à l'extrémité du tube, se décomposant sous l'influence d'une température peu élevée, dégage facilement de l'acide carbonique qui chasse en grande partie l'air du tube; la pompe aspirante enlève les dernières traces d'air qui auraient pu rester.

Quand l'appareil est disposé, on commence par faire le vide au moyen de la pompe L, le mercure monte dans le tube T, et le niveau doit y rester stationnaire si l'appareil ne perd pas. On chauffe alors une partie de bicarbonate de soude placé de A en B, et l'on dégage de l'acide carbonique qui remplit le tube à combustion : on fait de nouveau le vide, et l'on recommence cette manœuvre plusieurs fois jusqu'à ce qu'en recevant dans de petits tubes le gaz qui se dégage, et en l'essayant à part, on ait constaté qu'il est entièrement absorbable par la potasse. C'est alors qu'il faut mettre en place l'éprouvette K et commencer la combustion.

On chauffe d'abord la colonne de cuivre qui est de E en D, et l'on arrive lentement au mélange de matière organique et d'oxyde de cuivre.

Quelques charbons, placés de C en B au commencement de

l'expérience, empêchent les produits volatils de se condenser dans la partie froide du tube qui contient le bicarbonate de soude.

Lorsqu'il ne se dégage plus de gaz dans l'éprouvette, on chauffe le bicarbonate de soude qui a été mis en réserve; il se produit de l'acide carbonique qui chasse l'azote contenu dans l'appareil et le fait arriver dans l'éprouvette graduée. On retire la cloche K, on la porte sur la cuve à eau; en débouchant l'orifice, le mercure qui s'y trouve est remplacé par de l'eau : on mesure l'azote en le considérant comme saturé d'humidité, et l'on fait les corrections relatives à la pression, à la température et à la tension de la vapeur d'eau.

Après avoir mesuré l'azote, on doit toujours s'assurer qu'il n'est pas mélangé à du bi-oxyde d'azote, car la présence de ce corps entraînerait une erreur. On sait, en effet, que le bi-oxyde d'azote ne contient que la moitié de son volume d'azote. Pour constater la présence du bi-oxyde d'azote, on peut sentir le gaz, ou mieux le mettre en contact avec de l'oxygène qui produit des vapeurs rutilantes en présence de ce gaz.

On pourrait, du reste, apprécier la proportion du bi-oxyde d'azote en laissant le gaz pendant un certain temps en contact avec une dissolution de sulfate de protoxyde de fer.

Dans la disposition de l'appareil que nous venons de décrire, nous avons dit qu'on fait usage d'une petite pompe destinée à enlever les dernières traces d'air qui pourraient rester dans les tubes. Lorsqu'on introduit à l'extrémité du tube de combustion une quantité de bicarbonate de soude assez considérable, on peut supprimer la pompe, parce que l'acide carbonique dégage déplacé tout l'air atmosphérique : l'appareil est alors beaucoup plus simple, puisqu'il se compose d'un tube à combustion et d'un petit tube à recueillir les gaz qui plonge dans une cuve à mercure.

On peut remplacer le bicarbonate de soude par un appareil à acide carbonique mis en communication avec l'extrémité postérieure du tube à combustion.

Le flacon qui sert à produire l'acide carbonique est à trois tubulures. On introduit dans la première tubulure un large tube droit effilé par la partie qui plonge dans le flacon; ce tube sert à l'introduction de l'acide chlorhydrique qui doit agir sur le marbre blanc; on doit le fermer au moyen d'un bouchon, parce que la pression due à la colonne de mercure ferait jaillir le liquide contenu dans le flacon.

La deuxième tubulure porte un tube qui vient se rendre au-dessous d'une éprouvette pleine de mercure; c'est par ce tube



que se dégage l'excès d'acide carbonique qui pourrait se produire dans le flacon.

Enfin la troisième tubulure porte un tube de verre courbé à angle droit qui, au moyen d'un tube de caoutchouc, se trouve en communication avec le tube à combustion. Le tube de caoutchouc porte un robinet qui sert à régler l'opération : lorsque le dégagement d'acide carbonique paraît trop rapide, on ferme en partie le robinet, et l'excès de gaz se dégage alors par la deuxième tubulure. Cette modification permet de simplifier l'analyse des substances organiques azotées (M. Cloëz).

*Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque.* — On peut déterminer l'azote d'une matière organique en la décomposant par la chaleur en présence d'un alcali en excès ; dans ce cas tout l'azote de la matière organique se transforme en ammoniaque ; on recueille ces vapeurs ammoniacales dans de l'acide chlorhydrique concentré ; le chlorhydrate d'ammoniaque est précipité ensuite par le chlorure de platine à l'état de chlorure double de platine et d'ammoniaque, et le poids de ce sel double indique la proportion d'azote contenue dans la substance organique (MM. Will et Warrentrapp).

Quand un corps est très-riche en azote, comme l'acide urique, il se forme d'abord du cyanure de potassium et du cyanate de potasse ; mais la production de ces composés cyanurés n'influe pas sur l'exactitude de l'analyse, car, en les chauffant avec une quantité suffisante d'hydrate alcalin, on en dégage tout l'azote à l'état d'ammoniaque.

Ce moyen d'analyse n'est pas applicable aux matières qui contiennent l'azote sous forme d'oxyde.

La matière alcaline qui décompose le mieux les substances azotées est la chaux sodée, que l'on obtient en calcinant dans un creuset 1 partie d'hydrate de soude avec 2 parties de chaux vive.

On opère ordinairement sur 3 décigrammes de matière organique, que l'on mélange avec un grand excès de chaux sodée dans un mortier de porcelaine légèrement chauffé d'avance.

On introduit ce mélange de *a* en *d* dans un tube effilé, qui doit être plus large que les tubes ordinaires à analyse (fig. 150). On met de *d* en *b* un tampon d'amiante chauffée au rouge qui s'oppose à la projection d'un peu de poussière alcaline dans l'appareil condensateur.

Le tube à boules *c* contient de l'acide chlorhydrique d'une densité égale à 1,13.

La combustion est conduite comme dans une analyse ordinaire. Lorsque le tube a été porté au rouge et que le dégage-

ment du gaz a cessé, on brise la pointe effilée du tube et l'on aspire avec la bouche assez d'air pour chasser toute l'ammoniaque contenue dans l'appareil. Pour éviter qu'il ne s'intro-

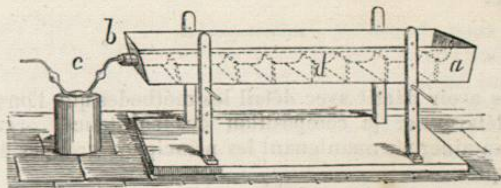


Fig. 150.

duise dans les poumons des vapeurs d'acide chlorhydrique, on emploie ordinairement un tube aspirateur qui contient dans son intérieur quelques fragments de potasse.

Il est indispensable de prolonger l'opération jusqu'à ce que la masse que contient le tube soit entièrement blanche, afin de détruire les composés cyanurés.

Le liquide contenu dans la boule est décanté dans une capsule : on lave l'appareil condensateur avec un mélange d'alcool et d'éther qui dissout facilement les matières goudroneuses ; le liquide que l'on obtient ainsi est mélangé avec un grand excès de bichlorure de platine, la liqueur est évaporée à sec, et le résidu doit être lavé avec un mélange d'alcool et d'éther qui dissout le chlorure de platine employé en excès et ne dissout pas le chlorure double.

On dessèche le précipité ammoniaco-platinique à 100 degrés, et on le pèse : 2787 parties de sel double correspondent à 175 d'azote.

Ce procédé de dosage de l'azote présente l'avantage de faire entrer ce gaz, qui possède un équivalent assez faible, dans un composé dont le poids est, au contraire, très-considérable.

Cette méthode a subi une modification très-importante, qui rend l'analyse beaucoup plus simple. Au lieu de condenser les vapeurs ammoniacales dans de l'acide chlorhydrique, on les fait rendre dans de l'acide sulfurique, dont le titre a été déterminé préalablement au moyen du sucrate de chaux : après l'opération on détermine de nouveau le titre de l'acide sulfurique ; la différence permet de calculer immédiatement la quantité d'ammoniaque qui s'est formée (M. Péligot).

Pour chasser les gaz qui restent dans le tube à la fin de l'opération, on place au fond du tube à combustion 1 gramme



environ d'acide oxalique qui, en se décomposant en présence de la chaux sodée, produit de l'hydrogène pur; les vapeurs ammoniacales viennent ainsi se condenser dans l'acide sulfurique.

Après avoir décrit avec détail les méthodes que l'on emploie pour déterminer la composition des substances organiques, nous examinerons maintenant les principaux groupes des corps organiques.

Les corps qui sont produits par l'organisation peuvent être *acides*, *basiques*, ou *neutres*; nous commencerons par l'étude des acides.

#### GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIDES ORGANIQUES.

Avant d'entreprendre l'étude particulière de chacun des acides organiques, nous pensons qu'il est utile de présenter des considérations générales sur leurs principales propriétés, et sur leur classification.

Les acides organiques constituent une des classes les plus nombreuses de la chimie: on les trouve abondamment répandus dans l'organisation végétale. Les chimistes peuvent, au moyen de leurs réactifs, non-seulement en reproduire un certain nombre qui existent dans les végétaux, mais en créer aussi de nouveaux.

La netteté que ces corps présentent dans leurs réactions, leur facile production, leur importance industrielle, les placent au premier rang parmi les substances organiques.

S'ils peuvent être comparés souvent aux acides minéraux par leur énergie, leur action sur le tournesol, la constitution de leurs sels, etc., ils s'en écartent par leur composition. En effet, tandis que la plupart des acides minéraux sont produits par la combinaison d'un radical avec l'oxygène ou l'hydrogène, les acides organiques sont formés d'oxygène, de carbone, d'hydrogène et d'azote, comme tous les corps organiques; et il est ordinairement impossible de représenter leur composition par un radical uni à l'oxygène ou à l'hydrogène.

Les acides organiques peuvent être *monobasiques* ou *polybasiques*. Pour mieux faire comprendre le sens de ces dénominations, nous rappellerons que l'acide phosphorique anhydre  $\text{PhO}^3$  forme trois hydrates:



qui, dans leurs combinaisons salines, prennent, pour former des sels neutres, autant d'équivalents de base qu'ils contiennent d'équivalents d'eau. Le premier hydrate a été nommé *tribasique*, parce qu'il prend 3 équivalents de base pour former un sel neutre; le second a été nommé *bibasique*, parce qu'il en prend 2 équivalents, et le troisième, qui ne se combine jamais qu'à un seul équivalent de base pour constituer des sels neutres, a été appelé *monobasique*.

En examinant d'une manière générale les propriétés des acides organiques, et surtout la constitution de leurs sels, on a reconnu que les acides organiques, semblables aux hydrates d'acide phosphorique, peuvent être monobasiques, bibasiques et tribasiques (M. Liebig).

Dans l'étude d'un acide organique, il est donc important de rechercher s'il est monobasique, bibasique ou tribasique. L'étude des sels et l'examen de leurs principaux caractères permettent ordinairement de résoudre cette question.

Lorsque nous traiterons de l'acide tartrique, qui est un acide bibasique, et de l'acide citrique, qui est tribasique, nous dirons par quels moyens on peut déterminer la basicité d'un acide organique.

Les acides organiques non azotés sont en général incolores, à l'exception toutefois de certains acides bruns et de quelques corps résineux. Ils sont presque tous solides et cristallisables; on cite cependant quelques acides liquides, tels que les acides formique, acétique, butyrique, valérique, caproïque, caprique.

Les acides organiques peuvent être solubles ou insolubles dans l'eau. Il existe un certain rapport entre leur solubilité et le poids de leur équivalent.

Ceux qui ont un équivalent très-lourd sont presque toujours insolubles, ou du moins peu solubles dans l'eau. Tels sont les acides gras, les résines, etc.

Ceux qui ont au contraire un équivalent léger sont presque toujours solubles dans l'eau; nous citerons les acides acétique, formique, tartrique, citrique, lactique, malique, etc.

Un certain nombre d'acides organiques se volatilisent sans altération; d'autres se décomposent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur.

Les acides qui se volatilisent sans altération paraissent être tous monobasiques; mais la réciproque n'a pas lieu. Ainsi beau-