

alcool à l'aide d'autres réactions, qui nous conduiraient à lui attribuer tout aussi bien un autre groupement. Nous devons donc considérer les formules actuelles des composés organiques, non pas comme représentant la constitution réelle de ces corps, mais comme des formules équivalentes, qui nous permettent, ainsi que l'a indiqué M. Chevreul, de prévoir les transformations que subissent ces substances au contact des différents réactifs.

Radicaux organiques.

Dans l'exposé de la théorie de Gerhardt, nous avons vu certains groupements, comme C^2H^3 , C^4H^5 , $C^{12}H^7$, $C^4H^3O^2$, etc., venir prendre la place de l'hydrogène, pour constituer les différentes substances organiques. On a donné à ces groupements le nom de *radicaux*.

Les radicaux sont donc des corps composés qui, dans les réactions, dans les substitutions, peuvent jouer le rôle d'un corps simple.

La découverte du premier radical est due à Gay-Lussac, qui montra que le cyanogène C^2Az avait des propriétés tout à fait comparables à celles du chlore. Postérieurement, M. Bunsen découvrit le cacodyle C^4H^5As , qui doit être considéré, ainsi que l'ont démontré MM. Cahours et Riche, comme un arsénure de méthyle, un arsendiméthyle et s'écrire $As (C^2H^3)^2$, ce cacodyle pouvant s'unir au chlore, au brome, à l'iode, au soufre, à l'oxygène, et former des composés de la forme $As (C^2H^3)^2X$.

Quelques radicaux, comme le cyanogène, le cacodyle, ont été isolés; on a pu dès lors les engager dans des combinaisons et les en faire ressortir; mais la plupart des chimistes admettent en outre un grand nombre d'autres radicaux, dont l'existence est tout à fait problématique, et qui n'ont pu jusqu'ici être isolés.

Déjà Gay-Lussac, pour interpréter les réactions que présentent les ferrocyanures et les ferricyanures, avait supposé l'existence de deux *radicaux hypothétiques*: le ferrocyanogène $FeCy^3$ et le ferricyanogène Fe^2Cy^6 ; plus tard Ampère avait expliqué la constitution des sels ammoniacaux à l'aide d'un autre radical hypothétique, l'ammonium, AzH^4 ; de même les chimistes modernes ont admis l'existence de plusieurs radicaux tout aussi hypothétiques, tels que l'éthyle C^2H^5 , le méthyle C^2H^3 , le phényle $C^{12}H^5$, l'acétyle $C^4H^3O^2$, etc.

Toutefois ces groupements ne doivent être considérés que comme des symboles, servant à relier les différents termes d'une série, et pouvant indiquer quel réactif on doit faire agir sur un produit donné pour engendrer une réaction déterminée.

CLASSIFICATION DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

Les substances organiques peuvent être classées en un certain nombre de groupes, d'après leur composition et l'ensemble de leurs propriétés principales.

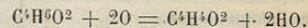
On distingue :

1° Les *carbures d'hydrogène*, formés de deux éléments seulement, tels que l'acétylène C^2H^2 , le gaz des marais C^2H^4 , l'hydrogène bicarboné C^4H^4 , la benzine $C^{12}H^6$, etc.

A l'aide de ces carbures, on peut donner naissance à des composés ternaires, contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène et formant les groupes suivants.

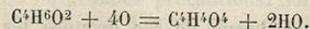
2° Les *alcools*, dont le type est l'alcool ordinaire $C^4H^6O^2$. Ces alcools peuvent être obtenus par la fixation indirecte des éléments de l'eau sur les carbures d'hydrogène; ainsi $C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2$.

3° Les *aldéhydes*, formés, comme les alcools, de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, et résultant d'une première oxydation exercée sur les alcools, laquelle enlève à ces derniers de l'hydrogène: l'aldéhyde ordinaire $C^4H^4O^2$ dérive ainsi de l'alcool $C^4H^6O^2$.



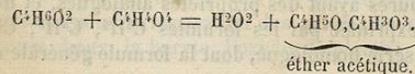
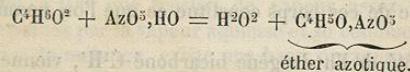
Un certain nombre d'aldéhydes nous sont fournies par le règne végétal, comme l'essence d'amandes amères $C^{14}H^8O^2$, l'essence de cannelle $C^{18}H^{10}O^2$.

4° Les *acides*, produits par une oxydation plus complète des alcools, dans laquelle de l'oxygène est fixé en même temps que de l'hydrogène est enlevé. Ainsi par oxydation de l'alcool ordinaire, on obtient l'acide acétique :



Les acides tartrique, malique, citrique, que l'on rencontre dans les végétaux, appartiennent à ce groupe.

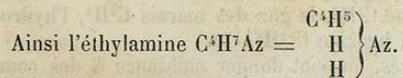
5° Les *éthers*, qui résultent de l'action des acides sur les alcools. Par exemple :



Plusieurs composés naturels viennent se ranger parmi les éthers; tels sont: le blanc de baleine, l'essence de moutarde, et tous les corps gras neutres.

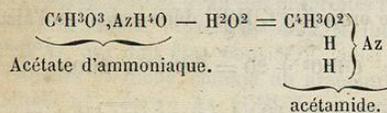
Dans les autres groupes sont rangés les composés qui contiennent de l'azote au nombre de leurs éléments. Ce sont :

6° Les *alcalis* ou *amines*, qui peuvent être considérés comme de l'ammoniaque dans laquelle un, deux ou trois équivalents d'hydrogène ont été remplacés par des groupements binaires, sans pour cela avoir perdu ses propriétés fondamentales.



A ce groupe on peut rattacher les alcalis naturels de l'opium, des quinquinas, des strychnées, etc., dont la synthèse n'a pu encore être réalisée.

7° Les *amides*, composés résultant de la substitution d'un radical d'acide à l'hydrogène de l'ammoniaque. Ils diffèrent des sels ammoniacaux par les éléments de l'eau. Ainsi :



Enfin, nous pouvons ajouter les *radicaux métalliques*, composés artificiels, dans lesquels on a introduit des métaux parmi les éléments des principes organiques.

Corps homologues.

En classant dans chacun de ces groupes les différentes substances organiques qui possèdent des propriétés semblables, on reconnaît que leurs formules ne diffèrent les unes des autres que par C^2H^2 , ou par un certain multiple de C^2H^2 .

On appelle *corps homologues*, ceux dont la composition ne diffère ainsi que par C^2H^2 , ou par un certain nombre de fois C^2H^2 , et l'ensemble de ces corps constitue ce que l'on nomme une *série homologue*.

Ainsi à côté de l'hydrogène bicarboné C^2H^2 , viennent se placer d'autres carbures ayant des propriétés analogues, et dont la composition est exprimée par les formules C^6H^6 , C^8H^8 , $C^{10}H^{10}$, etc., formant une série homologue, dont la formule générale est $C^{2m}H^{2m}$.

Ordre suivi dans ce livre. — Les progrès récents réalisés dans la synthèse des composés organiques nous engagent à commencer l'étude de ces substances par l'examen des carbures d'hydrogène. Ces produits binaires peuvent être considérés, en effet, ainsi que l'a proposé Laurent, comme l'origine des diverses substances organiques, puisqu'il est possible de déduire ces dernières des hydrocarbures par des méthodes générales que nous indiquerons. Nous passerons ensuite de ces carbures aux corps dont la molécule est de plus en plus complexe.

ANALYSE IMMÉDIATE.

Les substances organiques se rencontrent rarement isolées dans la nature; le plus souvent elles existent mélangées en plus ou moins grand nombre dans les organes des végétaux ou des animaux.

Pour étudier ces substances, en déterminer les propriétés et la composition, il faut les isoler et les purifier. C'est le but que l'on se propose dans l'*analyse immédiate*.

L'analyse immédiate d'un produit organique est bien plus délicate que celle d'une roche ou d'un minerai. La chaleur et les différents réactifs que l'on emploie dans ce dernier cas ne sauraient être utilisées, lorsqu'il s'agit d'isoler des composés organiques. Ceux-ci, en effet, sont bien plus altérables, et, sous l'influence de ces agents, on obtiendrait non pas ces corps eux-mêmes, mais les produits de leur décomposition.

On utilise le plus souvent pour la séparation des composés organiques les dissolvants neutres, comme l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, etc.

Lorsque quelques-unes des matières qui constituent le mélange sont volatiles, on peut les isoler au moyen de la distillation; mais il faut opérer avec de grandes précautions. Souvent on opère la distillation dans le vide, afin d'éviter de porter la substance à une température trop élevée. D'autres fois, on trouve avantage à effectuer les distillations dans un courant d'un gaz inerte, comme l'hydrogène, l'azote ou l'acide carbonique, l'oxygène de l'air pouvant altérer la substance à une température élevée, ou encore dans un courant de vapeur d'eau, beaucoup de liquides organiques ayant, en effet, à 100° une tension de vapeur assez considérable pour être entraînés par la vapeur aqueuse et se condenser avec elle.

Quand, dans le mélange, existe une base organique, on pourra l'extraire au moyen d'un acide, mais en prenant cet acide très-étendu; de même pour la séparation des acides, on emploiera des bases comme la chaux, la baryte, l'oxyde de plomb.

Très-souvent, il arrive qu'un même dissolvant enlève à la fois plusieurs substances qu'il faut alors séparer ultérieurement. Tantôt on y arrive à l'aide de cristallisations fractionnées, lorsque les corps sont susceptibles de se déposer sous forme de cristaux pendant l'évaporation de la liqueur. Tantôt on fait intervenir certains sels métalliques dont l'acide ou la base est susceptible de former avec l'une des substances un composé insoluble. Ainsi, a-t-on un mélange de sucre et de gomme, on pourra isoler ces deux corps en versant dans la liqueur du sous-acétate de plomb : l'oxyde de ce sel forme, en effet, avec la gomme un précipité insoluble, facile à séparer au moyen du filtre, tandis qu'il n'agit pas sur le sucre. Le précipité, bien lavé, mis en suspension dans l'eau, puis décomposé par l'acide sulfhydrique, donnera du sulfure de plomb, et on obtiendra la gomme à l'état de pureté, en solution dans la liqueur.

On donne le nom de *principes immédiats* aux composés que l'on a pu ainsi extraire des végétaux ou des animaux, lorsqu'ils ont été isolés et purifiés.

Pour qu'une matière organique constitue un principe immédiat, elle doit satisfaire à l'une des conditions suivantes : Affecter une forme cristalline constante, pendant toute la durée de l'évaporation de sa solution ; ses différents fragments doivent présenter la même solubilité ou un point de fusion toujours identique. Si la substance est volatile, elle doit avoir un point d'ébullition invariable pendant tout le temps de sa distillation. Si la substance n'est ni cristallisable, ni volatile, il est plus difficile de reconnaître sa pureté et son homogénéité, on peut cependant employer la méthode des dissolvants de M. Chevreul.

Supposons un corps de ce genre à examiner. On lui cherche un dissolvant, eau, alcool, éther, etc. Soit A la quantité de ce dissolvant, nécessaire pour dissoudre complètement un poids P de ce corps. Traitons alors ce poids P de la substance successivement par des quantités de dissolvant représentées par $\frac{A}{10}$, et recueillons à part les résultats de ces divers traitements. Si le corps est pur, toutes ces dissolutions doivent être également saturées ; par suite elles devront donner à l'évaporation des résidus de même poids et possédant des propriétés identiques.

Il n'en serait plus ainsi, si la substance primitive était hétérogène, car, selon toute apparence, les différents principes qui s'y rencontreraient auraient des solubilités différentes ; dès lors les résidus obtenus présenteraient des poids et des propriétés variables.

En appliquant cette méthode judicieusement, et en faisant varier les dissolvants, on peut arriver à des conclusions certaines sur

l'homogénéité d'un principe, et on peut même à son aide isoler les principes variés existant dans une matière complexe.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.

L'analyse élémentaire d'un principe immédiat a pour but de déterminer les proportions de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, etc. qui le constituent.

L'expérience a montré que les substances organiques, même les plus oxygénées, ne renferment pas assez d'oxygène pour former avec tout le carbone qu'elles contiennent de l'acide carbonique et avec tout l'hydrogène de l'eau. En effet, lorsque ces substances sont soumises à la distillation, outre de l'eau et de l'acide carbonique, elles dégagent des carbures d'hydrogène et laissent en général un résidu charbonneux.

Le principe de l'analyse élémentaire des substances organiques est de fournir à ces substances assez d'oxygène pour que tout leur carbone puisse se transformer en acide carbonique, et tout leur hydrogène en eau.

Lavoisier réalisa le premier cette condition en effectuant la combustion du composé organique dans des cloches pleines d'oxygène et placées sur le mercure. Gay-Lussac et Thénard, en 1810, imaginèrent, pour arriver à ce résultat, de former des boulettes avec la substance à analyser, préalablement pesée, et une quantité connue de chlorate de potasse, puis de laisser tomber ces boulettes, à l'aide d'un robinet à cavité hémisphérique, dans un tube porté à une température rouge. L'appareil portait latéralement un tube de dégagement, au moyen duquel les gaz produits pouvaient être recueillis sur le mercure.

Cette manière d'opérer, pour donner des résultats exacts, exigeait de la part de l'opérateur une très-grande habileté. Le chlorate de potasse dans ces conditions se décompose en quelque sorte avec explosion ; aussi Gay-Lussac, en remplaçant ce sel par l'oxyde de cuivre, qui ne cède que la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion complète du carbone et de l'hydrogène des substances organiques, a-t-il apporté à leur analyse élémentaire un perfectionnement considérable.

Enfin le procédé de Gay-Lussac fut encore modifié et simplifié par Liebig, MM. Chevreul et Dumas. C'est la méthode ainsi perfectionnée, dont on fait usage aujourd'hui, que nous allons décrire avec quelques détails.

Comme nous l'avons dit déjà, dans l'analyse élémentaire des matières organiques, le carbone et l'hydrogène de la substance passent, le premier à l'état d'acide carbonique, le second à l'état

d'eau, qu'on absorbe à part et dont on détermine le poids. Du poids de ces composés on déduit le poids du carbone et celui de l'hydrogène : on sait, en effet, que :

22 gr. d'acide carbonique renferment... 6 gr. de carbone.
9 gr. d'eau renferment..... 1 gr. d'hydrogène.

Connaissant ainsi exactement les poids de carbone et d'hydrogène que contient la matière soumise à l'analyse, si celle-ci ne renferme que ces deux éléments, la somme de leurs poids sera égale au poids de la substance sur laquelle on a opéré.

Si le composé est ternaire, comme le sucre par exemple, et contient du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, on obtiendra ce dernier élément en faisant la différence du poids du composé sur lequel a porté l'analyse et de la somme des poids de carbone et d'hydrogène trouvés; car jusqu'à présent, on ne connaît pas de méthode exacte pour la détermination directe de l'oxygène.

Enfin, si la substance est quaternaire et contient de l'azote, ce qu'on reconnaît à ce qu'elle dégage de l'ammoniaque lorsqu'on la chauffe dans un tube à essai avec de la potasse caustique, il faut dans une seconde opération doser cet azote, soit en le recueillant à l'état libre et mesurant son volume, soit en l'engageant dans une combinaison définie, telle que l'ammoniaque. Or on sait que 1 centimètre cube d'azote pèse 0^{re},00126 et que 17 grammes d'ammoniaque renferment 14 grammes d'azote.

Quant à l'oxygène, on l'obtiendra, comme précédemment, en faisant la différence du poids de la substance et du poids de carbone, d'hydrogène et d'azote donnés par l'expérience.

Dans tous les cas, avant de faire l'analyse élémentaire d'une substance organique, il faut commencer par la dessécher parfaitement; sans quoi, l'eau hygrométrique qu'elle pourrait retenir serait comptée comme provenant de la combustion de son hydrogène.

Suivant la nature de la substance, les moyens employés diffèrent. Si elle est liquide et volatile, on la met en contact de corps avides d'eau, comme le chlorure de calcium fondu, le carbonate de potasse desséché; quelquefois, pour enlever les dernières traces d'humidité d'un carbure d'hydrogène on le met en présence du potassium; puis on soumet le liquide à la distillation. Lorsque le composé n'est pas volatil, on le met dans une petite capsule de porcelaine que l'on chauffe pendant une heure ou deux entre 100 et 110°, à l'aide d'une étuve à huile, ou bien que l'on place sous une cloche, au-dessus d'un cristalliseur rempli d'acide sulfurique concentré. Comme l'analyse élémentaire d'une substance organique diffère par quelques dispositions spéciales suivant qu'elle est azo-

tée, ou qu'elle ne l'est pas, nous examinerons séparément ces deux cas.

Analyse d'une matière non azotée.

L'analyse des matières organiques s'exécute dans un tube de verre vert, peu fusible, de 15 millimètres de diamètre et de 75 cen-

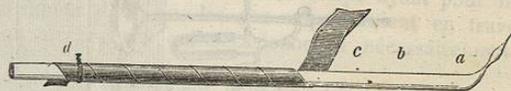


Fig. 1.

timètres de longueur, étiré à l'une de ses extrémités, et que l'on entoure de clinquant pour en soutenir les parois (fig. 1.)

La combustion de la substance s'opère à l'aide de l'oxyde noir de cuivre. Cet oxyde est employé sous deux états : à l'état d'*oxyde fin*, provenant de la calcination de l'azotate de cuivre, et à l'état d'*oxyde grossier*, que l'on obtient en grillant de la planure de cuivre dans la moufle d'un fourneau. L'oxyde fin, surtout lorsqu'il n'a pas été porté à une température trop élevée, est d'une réduction plus facile que l'oxyde grossier; mais ce dernier, mélangé avec de l'oxyde fin, produit une masse spongieuse, beaucoup plus poreuse que ne le serait de l'oxyde fin employé seul.

Ces deux variétés d'oxyde sont placées dans des creusets de Hesse et chauffées pendant vingt minutes à la température du rouge sombre. Ensuite on les laisse refroidir et on les emploie lorsqu'on a encore de la peine à les tenir à la main sans se brûler. Cette précaution est indispensable pour éviter que l'oxyde de cuivre, qui est une substance très-hygrométrique, n'apporte de l'eau qui viendrait fausser les résultats de l'expérience.

Dans le tube à analyse, bien desséché lui-même à l'étuve, on introduit d'abord en *ab*, à l'aide d'une main en cuivre, de l'oxyde grossier, puis en *bc* le mélange de la matière à analyser pulvérisée et pesée (présentant un poids de 3 à 4 décigrammes) avec de l'oxyde fin, enfin en *cd* un mélange d'oxyde fin et d'oxyde grossier.

Le tube ainsi rempli est placé sur une grille à analyse *B* (fig. 2) et on y adapte immédiatement, par l'intermédiaire d'un bouchon et de tubes de caoutchouc, les trois tubes *g*, *h*, *i*. Le premier *g* est un tube en U, rempli de fragments de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré, et destiné à absorber la vapeur d'eau; la majeure partie de cette eau se condense dans

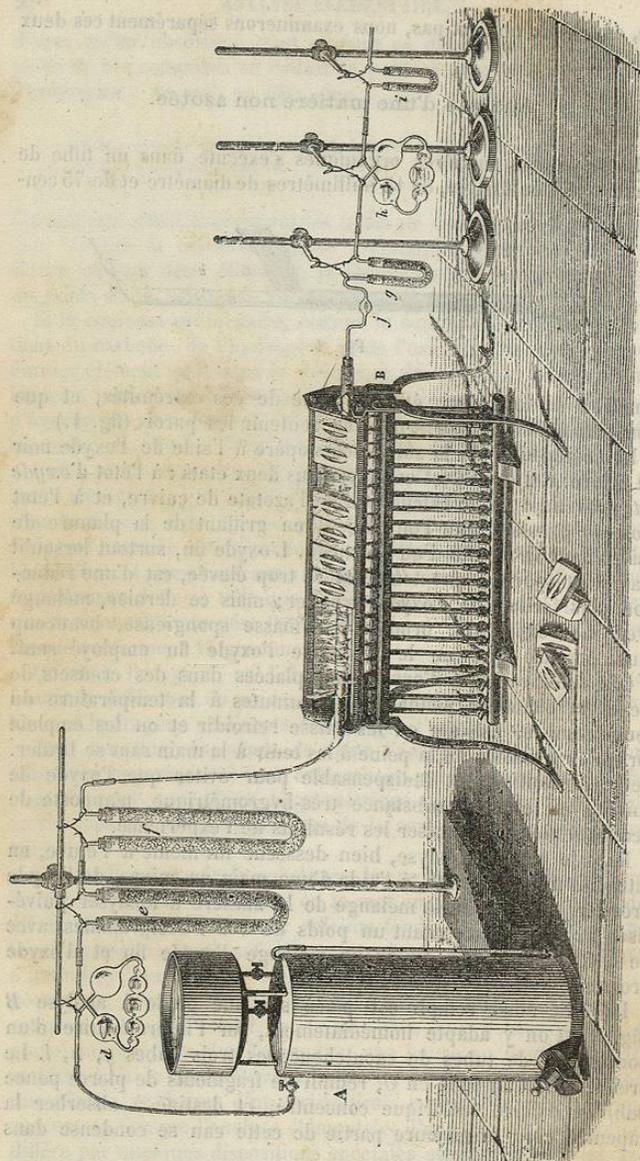


Fig. 2.

L'ampoule *j* que porte le tube abducteur faisant communiquer le tube à analyse avec le tube *g*. L'acide carbonique, produit par la combustion de la substance, se rend alors, privé d'eau, dans le petit appareil suivant *h*, appelé *tube à boules de Liebig*, et contenant une solution de potasse caustique à 45° Baumé, laquelle retiendra complètement ce gaz. Enfin un autre tube en U, *i*, renferme des fragments de potasse caustique, destinés à arrêter les traces d'acide carbonique qui auraient pu n'être pas absorbées dans le tube de Liebig, et en même temps ayant pour but de retenir la vapeur d'eau que les gaz emporteraient en traversant la solution alcaline, ce qui occasionnerait nécessairement une perte.

On a pesé bien exactement, d'une part le tube *g*, d'autre part les tubes *h* et *i*.

Une fois l'appareil ainsi disposé, on chauffe peu à peu le tube à analyse en commençant par la partie *dc*; lorsque cette partie est bien rouge, on élève lentement et avec précaution la température de la partie *cb* et en allant de *c* vers *b*; d'ailleurs, on doit conduire le feu, de manière que le dégagement du gaz se fasse très-lentement, ce que l'on voit en observant le passage des bulles au travers du tube de Liebig *h*.

Quand tout dégagement de gaz a cessé, on fait passer, au travers du tube à analyse, un courant d'oxygène, afin de brûler les dernières portions de carbone, qui auraient pu échapper à l'action de l'oxyde de cuivre, et en même temps balayer l'acide carbonique et la vapeur d'eau restés dans l'appareil. A cet effet on relie, au moyen d'un tuyau de caoutchouc le tube à analyse avec un gazomètre *A* rempli d'oxygène. Le gaz, au sortir du gazomètre, est débarrassé de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau qu'il peut contenir, en traversant un tube de Liebig *d* contenant une solution de potasse, puis un tube en U, *e*, rempli de fragments de potasse caustique fondue, et enfin un tube *f*, plein de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. On casse alors l'extrémité de la pointe effilée du tube à analyse, et on laisse passer pendant quelque temps un courant lent de gaz oxygène.

Cela fait, on démonte l'appareil, et on pèse de nouveau séparément le tube *g*, puis les tubes *h* et *i*. L'augmentation de poids du premier indiquera la quantité d'eau formée, l'augmentation de poids des deux autres donnera l'acide carbonique. Le $\frac{1}{9}$ du poids de l'eau représentera le poids de l'hydrogène, les $\frac{3}{11}$ du poids de l'acide carbonique seront le poids du carbone.

Si la substance à analyser est liquide et peu volatile, on la pèse généralement dans un petit tube fermé à l'une de ses extrémités, et ensuite on fait glisser ce dernier dans le tube à analyse, de façon qu'il se trouve dans la partie *bc* de ce tube, puis on l'en-

ture et on le recouvre entièrement avec de l'oxyde de cuivre.

Si la matière est très-volatile, on ne peut plus opérer ainsi, car pendant le temps qu'exige la pesée et le chargement du tube, une certaine portion de la substance se vaporiserait; on l'introduit alors dans une petite ampoule en verre soufflé extrêmement mince, tarée d'avance, et que l'on ferme à la lampe avant de la peser. Cette ampoule est placée dans le tube à analyse au milieu



Fig. 3.

de l'oxyde de cuivre, comme nous l'avons indiqué plus haut (fig. 3), puis l'expérience est conduite comme à l'ordinaire.

Quand on arrive à chauffer la partie *bc* du tube, la force élastique acquise par la vapeur détermine immédiatement la rupture de l'ampoule; on n'a plus alors qu'à conduire le feu de façon à ne volatiliser que lentement la substance.

Pour faire l'analyse d'une substance organique, au lieu de mélanger cette substance avec de l'oxyde de cuivre, on peut la placer dans une nacelle de platine que l'on introduit dans la partie *cb* du tube à analyse, lequel est alors fermé-aux deux extrémités par un bouchon de liège, traversé par un tube de petit diamètre. Toute la partie *cd* du tube est remplie d'oxyde de cuivre, comme dans la méthode ordinaire; et cette colonne d'oxyde est tout d'abord portée au rouge. Cela fait, on introduit la nacelle et l'on commence à chauffer très-doucement la partie *cb*; en même temps on fait passer à l'aide du gazomètre A, un courant lent d'oxygène bien pur et bien sec jusqu'à ce que la substance soit entièrement brûlée.

Ce procédé permet de voir comment marche la combustion et de saisir le moment où elle est complète. En outre lorsqu'on analyse une substance qui contient des matières minérales comme de la silice, de la chaux, ces composés restent sous forme de cendres dans la nacelle, et en pesant cette dernière, on peut retrancher le poids des cendres du poids de la substance sur laquelle on a opéré.

Supposons, par exemple, qu'en soumettant à l'analyse l'acide acétique le plus concentré possible, 0^{gr},395 de ce produit nous aient donné 0^{gr},580 d'acide carbonique et 0^{gr},235 d'eau. Le poids du carbone sera $0,580 \times \frac{5}{11} = 0^{\text{gr}},15818$; le poids de l'hydrogène $0,235 \times \frac{1}{9} = 0^{\text{gr}},02611$. Quant à l'oxygène, ce sera la diffé-

rence entre 0^{gr},395 et la somme des deux poids que nous venons d'obtenir 0,395 — 0,18429 = 0^{gr},21071. Donc :

Carbone.....	0 ^{gr} ,15818	ou en centièmes...	40,046
Hydrogène.....	0,02611	—	6,610
Oxygène.....	0,21071	—	53,344
	<hr/>		<hr/>
	0 ^{gr} ,39500		100,000

Analyse d'une matière azotée.

Lorsque la substance contient de l'azote, son analyse nécessite deux opérations distinctes : l'une pour le dosage du carbone et de l'hydrogène, l'autre pour le dosage de l'azote.

La première s'exécute, comme nous venons de le dire, avec cette seule différence qu'il faut placer de la tournure de cuivre dans la partie antérieure du tube, afin de détruire les composés oxygénés de l'azote qui pourraient se former, et qui, susceptibles d'être partiellement absorbés par la potasse, donneraient pour l'acide carbonique un résultat inexact.

Pour la détermination de l'azote, il existe deux méthodes de dosage : 1^o dosage de l'azote libre en volume; 2^o dosage de l'azote en poids, par sa conversion en ammoniacque.

1^o *Dosage de l'azote en volume.* — Pour l'application de cette méthode, qui est due à M. Dumas, on emploie un tube à combustion de 1 mètre environ de longueur et bouché à l'une de ses extrémités. Au fond de ce tube, on introduit d'abord 25 grammes de bicarbonate de soude, puis une petite quantité d'oxyde de cuivre

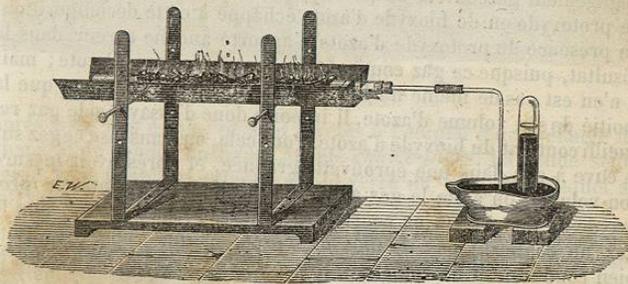


Fig. 4.

grossier; on verse alors le mélange d'oxyde de cuivre et de la substance à analyser, et par-dessus de l'oxyde de cuivre; enfin on

achève de remplir le tube avec de la tournure de cuivre. On adapte alors à son extrémité un tube de dégagement qui vient plonger dans une petite cuve à mercure (fig. 4).

On commence par chauffer la partie du tube qui contient du bicarbonate de façon à en décomposer une partie seulement; l'acide carbonique provenant de cette décomposition balaye l'air contenu dans l'appareil. On constate facilement que ce résultat est atteint, en recueillant une certaine quantité du gaz qui se dégage dans une éprouvette et voyant si ce gaz est complètement absorbé par une solution de potasse. Alors on cesse de chauffer le bicarbonate, et on dispose sur la cuve une éprouvette pleine de mercure, au sommet de laquelle on a fait parvenir une solution concentrée de potasse. En même temps on chauffe la partie antérieure du tube, et dès que celle-ci est portée au rouge, on place quelques charbons sous la portion du tube qui contient la matière organique; du reste, on conduit l'opération comme dans les analyses ordinaires. L'hydrogène et le carbone de la substance passent à l'état d'eau et d'acide carbonique; l'eau se condense et arrive dans l'éprouvette avec l'acide carbonique, qui est absorbé par la potasse; l'azote seul reste à l'état gazeux et va se rassembler sous l'éprouvette. Quand la combustion est terminée, on chauffe de nouveau le bicarbonate de soude afin de chasser l'azote qui a pu rester dans l'appareil.

Dans la combustion des substances azotées, il peut se produire des composés oxygénés de l'azote, et c'est dans le but de les détruire que l'on a placé une colonne de cuivre métallique à la partie antérieure du tube à analyse; le cuivre porté au rouge s'empare de l'oxygène et met l'azote en liberté. Malgré cela, si le dégagement gazeux est un peu rapide, il peut arriver qu'un peu de protoxyde ou de bioxyde d'azote échappe à cette décomposition. La présence du protoxyde d'azote n'apporte aucune erreur dans le résultat, puisque ce gaz contient son propre volume d'azote; mais il n'en est pas de même du bioxyde d'azote qui ne contient que la moitié de son volume d'azote. Il importe donc d'essayer si le gaz recueilli contient du bioxyde d'azote. Pour cela, on transvase ce gaz sur la cuve à eau dans une éprouvette graduée, et après avoir mesuré son volume, on agite le gaz avec une solution de sulfate de protoxyde de fer. Si, on ne constate aucune absorption, c'est que le gaz ne contenait pas de bioxyde d'azote et que l'opération a été bien conduite. Si au contraire, il y a une absorption, on peut à la rigueur corriger le résultat, en retranchant du volume mesuré tout d'abord la moitié du volume du gaz qui a été absorbé par le sulfate de fer.

Si V est le volume de l'azote recueilli, mesuré à la température t , H étant la valeur de la pression atmosphérique au moment

de l'expérience et f , la force élastique de la vapeur d'eau à cette température, le poids P de cet azote est donné par la formule :

$$P = V \times 0,001257 \times \frac{1}{1 + 0,00367t} \times \frac{H - f}{760}$$

2^o *Dosage de l'azote en poids.* — La seconde méthode pour doser l'azote des matières organiques est fondée sur la propriété que possèdent celles-ci de dégager leur azote à l'état d'ammoniaque, lorsqu'on les chauffe avec des alcalis hydratés, comme la potasse, la soude, ou la chaux. Toutefois les substances renfermant l'azote à l'état d'acide azotique ou d'acide hypoazotique font exception, et pour elles il faut nécessairement avoir recours à la première méthode.

Pour le dosage de l'azote en poids, MM. Will et Warrentropp,

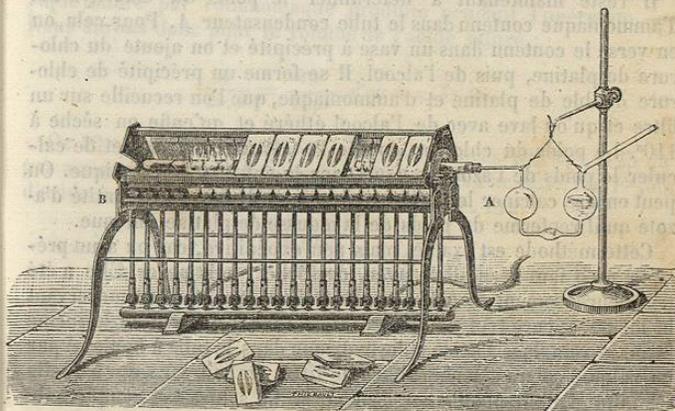


Fig. 5.

après bien des essais, se sont arrêtés à l'emploi d'un mélange de chaux et de soude caustique, appelé *chaux sodée*. La soude seule serait trop fusible et attaquerait le verre du tube dans lequel se fait l'opération.

Ce tube, qui est semblable à ceux qui sont employés pour les analyses organiques ordinaires, est étiré en pointe à l'une de ses extrémités. On y introduit d'abord une petite quantité de chaux sodée, puis le mélange bien intime de la substance à analyser avec de la chaux sodée finement pulvérisée; enfin on achève de remplir le tube avec de la chaux sodée. Cela fait, à l'extrémité du tube, on adapte à l'aide d'un bouchon un appareil à boules *A* contenant de l'acide chlorhydrique (fig. 5).

On commence par porter au rouge la partie antérieure du tube, puis on chauffe lentement la portion qui renferme la substance organique de façon à obtenir un dégagement gazeux peu rapide. Sous l'influence de la chaleur et de l'alcali, la matière organique décompose l'eau de la soude; l'oxygène de cette eau s'unit à l'hydrogène et au carbone de la substance en formant de l'eau et de l'acide carbonique, lequel s'unit à la soude; quant à l'hydrogène de l'eau, il produit avec l'azote du composé organique de l'ammoniaque, qui se dégage et qui vient se rendre dans le tube à boules A, où elle forme du chlorhydrate d'ammoniaque.

Quand le tube à analyse a été porté au rouge dans toute sa longueur, et que tout dégagement a cessé, on casse la pointe de ce tube et on aspire par l'extrémité de l'appareil à boules A, pour balayer l'ammoniaque contenue dans le tube.

Il reste maintenant à déterminer le poids du chlorhydrate d'ammoniaque contenu dans le tube condensateur A. Pour cela, on en verse le contenu dans un vase à précipité et on ajoute du chlorure de platine, puis de l'alcool. Il se forme un précipité de chlorure double de platine et d'ammoniaque, que l'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec de l'alcool éthéré et qu'enfin on sèche à 110°. Le poids du chlorure double $\text{Pt Cl}_2, \text{AzH}^3 \text{Cl}$ permet de calculer le poids de l'azote contenu dans la substance organique. On peut encore calciner le chlorure double et déduire la quantité d'azote qu'il renferme du poids de la mousse de platine obtenue.

Cette méthode est exacte, mais peu expéditive, car on a un précipité qu'il faut recueillir, laver, dessécher, puis peser. Elle a été très-heureusement modifiée par M. Péligot, qui, tout en conservant le même appareil et en chargeant le tube à analyse de la même façon, a remplacé l'acide chlorhydrique dans le tube à boules A par un volume connu d'acide sulfurique titré. On sait par suite à quelle quantité d'ammoniaque correspondrait la saturation complète de l'acide employé. L'opération étant conduite comme précédemment, l'ammoniaque produite va se dissoudre dans la liqueur acide et en affaiblit le titre. Donc, lorsque l'opération est terminée, il suffit de déterminer le titre de cet acide, et de faire la différence entre le nombre ainsi trouvé et le chiffre qui représente le titre primitif de l'acide employé : il sera facile d'en déduire la proportion d'ammoniaque dégagée. Comme on le voit, l'opération se trouve ramenée à un essai acidimétrique ordinaire. Ordinairement dans ces essais, on emploie comme liqueur normale alcaline une dissolution de sucrate de chaux.

Lorsque la matière azotée est entièrement décomposée, pour éviter de perdre la petite quantité d'ammoniaque qui reste dans le tube à analyses, au lieu de casser la pointe de ce dernier et de faire passer au travers, pendant quelque temps, un courant d'air

pur, comme nous l'avons indiqué précédemment, M. Péligot a proposé de fermer à la lampe l'une des extrémités du tube et d'y placer de l'acide oxalique. Quand l'opération est terminée, on chauffe la partie du tube qui renferme cet acide; sous l'influence de la soude, il se forme du carbonate de soude et il se dégage de l'hydrogène qui balaye l'ammoniaque qui peut rester dans l'appareil. Nous donnerons comme exemple le dosage de l'azote dans l'oxamide.

Poids de l'oxamide employée = 0^{gr},417. — 10^{cc} d'acide sulfurique normal exigent pour leur saturation 33^{cc},5 de la dissolution de sucrate de chaux; les 10^{cc} employés, lorsque l'analyse est terminée, sont saturés par 8^{cc},2 de la même dissolution. Donc 33,5 — 8,2 = 25,3 représente le nombre de centimètres cubes de la solution de sucrate de chaux correspondant au volume d'acide sulfurique saturé par l'ammoniaque produite pendant l'opération. — Nous aurons donc pour le volume de l'acide saturé :

$$\frac{x}{25,3} = \frac{10}{33,5}, \text{ d'où } x = 7^{\text{cc}},55.$$

Or 10^{cc} d'acide sulfurique normal sont saturés par 0^{gr},2125 de gaz ammoniac AzH^3 contenant 0^{gr},175 d'azote. Par suite, les 7^{cc},55 d'acide saturés représentent 0^{gr},13212 d'azote. Car

$$\frac{x}{7,55} = \frac{0,175}{10} \cdot x = 0^{\text{gr}},13213.$$

D'où nous concluons que l'oxamide renferme pour 100 :

$$\frac{0,13213 \times 100}{0,417} = 31,68 \text{ d'azote.}$$

Dosage du chlore.

Le chlore n'entre pas dans la constitution des matières organiques que l'on rencontre dans les végétaux ou les animaux, mais on peut introduire artificiellement ce métalloïde dans la plupart de ces composés en lui faisant prendre la place d'un ou de plusieurs équivalents d'hydrogène. Il est donc utile de pouvoir doser exactement le chlore dans ces produits de substitution.

On commence par déterminer le carbone et l'hydrogène qu'ils renferment à l'aide de la méthode que nous avons indiquée; quant au chlore, il exige une analyse spéciale.

On introduit un poids déterminé de la substance avec de la chaux vive bien pure dans un long tube de verre peu fusible. Cette

chaux doit surtout être complètement exempte des chlorures que renferme toujours la chaux ordinaire. On chauffe ce tube au rouge sombre : la substance organique se décompose, et les produits qui en résultent, en passant sur la longue colonne de chaux portée au rouge, cèdent à cette base tout le chlore qui forme du chlorure de calcium entièrement fixe. On plonge ensuite le tube encore chaud dans un grand verre contenant de l'eau distillée, le tube se brise et la chaux se délite. On ajoute alors de l'acide azotique pur en léger excès, puis on filtre et dans la liqueur filtrée on verse de l'azotate d'argent. Il se forme du chlorure d'argent qu'on recueille et le poids de ce chlorure fondu et pesé permet de déduire la proportion de chlore que renfermait la substance.

Si le composé contenait du brome ou de l'iode, la méthode précédente permettrait de doser ces différents corps.

Dosage du soufre, du phosphore, de l'arsenic.

La substance organique renferme-t-elle l'un de ces trois corps, on arrive à les doser en les amenant à l'état d'acides sulfurique, phosphorique ou arsénique, à l'aide de corps oxydants. Tantôt on chauffe le produit avec de l'azotate de potasse pur dans un creuset ou dans un tube de verre, suivant son degré de volatilité; seulement, pour modérer la réaction et pour s'opposer aux pertes par projections, on ajoute à l'azotate de potasse du carbonate de potasse. Le soufre, par exemple, passe à l'état de sulfate de potasse, et, après avoir neutralisé le carbonate de potasse par l'acide azotique pur, on précipite l'acide sulfurique par un sel de baryte soluble. Tantôt on emploie pour produire ces oxydations le permanganate de potasse, l'acide azotique ou l'eau régale.

Détermination de la formule.

Après avoir trouvé la composition centésimale d'une substance organique, il reste à déterminer son équivalent et à fixer sa formule. La marche à suivre varie suivant que cette substance est acide, basique ou neutre.

Acides. — L'analyse élémentaire de l'acide acétique (voir p. 25) nous a appris que cet acide était formé de 39,73 de carbone, 6,75 d'hydrogène et 53,52 d'oxygène pour 100. Les rapports de ces quantités aux poids respectifs des équivalents du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène seront évidemment entre eux

comme les nombres des équivalents de ces différents éléments qui entrent dans la composition de la substance. Ainsi les rapports $\frac{39,73}{6}$, $\frac{6,75}{1}$, $\frac{53,52}{8}$, représenteront les nombres d'équivalents

de carbone, d'hydrogène et d'oxygène qui constituent l'acide acétique ou des sous-multiples de ces nombres. En effectuant ces divisions, on trouve C = 6,62, H = 6,65 et O = 6,69; donc, si on fait la part des petites erreurs inévitables d'expériences, on peut admettre que ces quotients sont sensiblement égaux. Par suite, l'acide acétique doit contenir le même nombre d'équivalents de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; sa formule sera donc CHO ou $C^nH^nO^n$.

Pour trouver la véritable formule de cet acide, on cherchera quel est son équivalent, c'est-à-dire quelle est la quantité de cette substance qui s'unit à 1 équivalent d'une base pour former un sel neutre anhydre. Si nous prenons, par exemple, l'acétate d'argent, et que nous calcinions, dans une petite capsule de porcelaine, un poids déterminé de ce sel, 0^{gr},60, nous constaterons que tout le carbone et tout l'hydrogène seront brûlés et qu'il ne restera que de l'argent pur, sous forme d'éponge et pesant 0^{gr},388. L'acétate d'argent contient donc 64,7 pour cent d'argent métallique; ce qui montre que pour avoir 1 équivalent d'argent ou 108 grammes, il faut calciner 167 grammes d'acétate. 167 grammes d'acétate d'argent contenant 108 + 8 ou 116 grammes, c'est-à-dire 1 équivalent d'oxyde d'argent, il reste 51 grammes pour le poids de l'acide uni à cette quantité d'oxyde. Or, lorsqu'un acide non anhydre se combine avec un oxyde, 1 équivalent de cet oxyde remplace 1 équivalent d'eau de l'acide; nous en concluons que l'équivalent de l'acide acétique sera 51 + 9 (9 étant le poids de l'équivalent de l'eau) = 60.

D'autre part, la formule CHO, la plus simple qui puisse représenter l'acide acétique, correspond à un poids de 15, et comme $4 \times 15 = 60$, nous voyons que dans la formule $C^nH^nO^n$, à laquelle nous sommes arrivés pour cet acide, $n = 4$, et que par suite la formule de l'acide acétique est $C^4H^4O^4$.

On peut vérifier le résultat auquel nous sommes arrivés en faisant l'analyse élémentaire de l'acétate d'argent comme on a fait celle de l'acide acétique libre.

1^{er}, 10 d'acétate d'argent ont donné à l'analyse :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0^{\text{gr}},576 \text{ de } CO_2 \quad 0,576 \times \frac{3}{11} = 0,15712 = C. \\ 0^{\text{gr}},180 \text{ de } HO \quad 0,180 \times \frac{1}{9} = 0,020 = H. \end{array} \right.$$