

le volume du cuivre, on détermine celui du mélange d'oxide et de cuivre qui était dans le premier tube; on retranche la somme de ces deux volumes de la capacité des tubes: la différence est le volume du gaz qui s'y trouvait après la combustion. Il faut ramener celui-ci à la température de 0°, au zéro d'humidité et à la pression de 76 centimètres.

Comme il est très difficile de connaître d'une manière exacte le volume de gaz recueilli dans la cloche en abaissant celle-ci jusqu'à mettre au niveau le mercure intérieur et extérieur, on s'y prend d'une autre manière: on se procure une cloche étroite, graduée en centimètres cubes, on y introduit la quantité d'acide carbonique saturé de vapeur d'eau, présumée nécessaire pour achever d'emplir le flacon; puis on fait passer le gaz acide dans le flacon, de manière à l'emplir jusqu'à la naissance du goulot. Cela fait, on absorbe l'acide carbonique par la potasse; on transvase le résidu gazeux dans un tube étroit gradué (cette dernière opération se fait dans la cuve à eau); ce résidu, soustrait de la capacité du flacon, donne la quantité d'acide carbonique qui y était contenue; en retranchant de celle-ci la quantité que l'on y a introduite, on obtient la quantité d'acide carbonique provenant de l'analyse.

Quant au résidu gazeux, on détermine: 1°. son oxygène, au moyen du phosphore; 2°. l'hydrogène et le carbone qu'il peut contenir, en le faisant dé-

toner avec un mélange connu d'oxygène en excès; 3°. enfin, son azote, en faisant absorber, par le phosphore, l'oxygène qui reste après la détonation.

Connaissant les proportions des gaz du flacon, connaissant le volume total de ceux restés dans les tubes après l'opération, il est facile de déterminer la proportion respective de ces derniers. Avec toutes ces données, on peut conclure la proportion des élémens de la matière organique comme il suit.

DÉTERMINATION DU CARBONE.

Ayant ramené le volume de l'acide carbonique à la pression de 76 centimètres, la température zéro et la sécheresse extrême, par le calcul, on détermine son oxygène et son carbone en poids; on ajoute, s'il y a lieu, la quantité de carbone que peut contenir le résidu gazeux insoluble dans la potasse.

DÉTERMINATION DE L'HYDROGÈNE ET DE L'OXYGÈNE.

En soustrayant de l'oxygène que le cuivre a cédé à la matière organique, pour la brûler, l'oxygène de l'acide carbonique, la différence est la quantité d'oxygène que le cuivre a cédé pour brûler une partie de l'hydrogène de la matière organique, et par une règle de proportion, on a cette partie d'hydrogène.

Comme il y avait de l'oxygène atmosphérique dans les tubes, cet oxygène a dû concourir, avec celui de

l'oxide de cuivre, à brûler la matière organique : on doit en tenir compte; cela est facile. En effet, la quantité d'oxygène qui était dans les tubes au commencement de l'opération est connue, ainsi que celle qui reste après la combustion. Il est évident que la différence de ces deux quantités représente une quantité d'hydrogène brûlé, que l'on peut déterminer comme la précédente.

On ajoute au poids des deux portions d'hydrogène, le poids de celui qui peut se trouver dans le résidu gazeux.

Enfin, la somme des poids du carbone et des trois portions d'hydrogène, soustraite du poids de la matière organique, donne les quantités d'eau formées aux dépens d'une quatrième portion d'hydrogène et de tout l'oxygène de la matière organique (1).

Si l'on craint quelque erreur pour l'hydrogène, par la raison que l'on ne recueille pas l'eau formée, on détermine directement, par un essai préliminaire, la quantité d'eau produite par combustion de la matière organique; on en conclut ensuite, par le calcul, la composition de cette matière, lorsqu'on sait d'ailleurs la quantité d'oxygène que le cuivre a cédé pour la brûler.

On recueille l'eau dans un appareil, fig. 10, pl. III,

(1) Puisqu'il s'agit ici de substances dans lesquelles il y a une quantité d'hydrogène qui excède les proportions nécessaires pour former de l'eau avec l'oxygène de ces mêmes substances.

qui se compose, 1°. d'un tube *a* contenant 5 décigrammes de matière organique, et 55 à 60 grammes d'oxide de cuivre; 2°. d'un tube *b* contenant environ 40 grammes de chlorure de calcium; à l'une de ses extrémités est adapté un tube *c* qui communique au tube *a*, et à l'autre un tube *a'*, qui communique à un tube *d* dont l'ouverture plonge dans le mercure; les tubes *c* et *c'* sont lutés avec de la cire à cacheter.

L'extrémité *c'*, qui est implantée dans le tube *b*, est garnie de batiste claire, afin que le chlorure ne puisse pas sortir du tube lorsqu'on le charge de cette substance. Le tube *a* est fixé au tube *c* au moyen d'un tuyau de caoutchouc solidement attaché aux tubes, au moyen d'un fil de soie bien serré. Avant l'expérience, on pèse, 1°. le tube *a*; 2°. le tube *b*, fermé avec deux petits bouchons, que l'on garde soigneusement.

Quand l'opération est terminée, on sépare le tube *d*; on ferme l'ouverture du tube *c'* avec son bouchon, puis on coupe le tube *a* en *a'*, après avoir fait volatiliser toute l'eau qui pourrait être condensée entre *a* et *a'*; on porte le tube dans la balance avec la portion *a'a''* du tube *a*, et le second bouchon; quand l'équilibre est établi, on ôte tous ces objets du plateau où on les a mis; on détache du tube qui contient le chlorure la portion *a'a''* du tube *a*; on la fait sécher, on la reporte dans le plateau de la balance avec le tuyau de caoutchouc et la soie qui tenait le tube *a* fixé au tube *b*, puis on ajoute les poids

qui sont nécessaires pour rétablir l'équilibre. Si de ces poids, on soustrait les poids primitifs du tube qui contient le chlorure et qui est fermé avec ses deux bouchons, la différence donne le poids de l'eau formée. Enfin, en pesant le tube *a* et la portion *a'a'*, on détermine la proportion d'oxygène que l'oxide de cuivre a cédée pour brûler la matière organique.

Cet essai a plusieurs avantages : 1°. il fait connaître le volume d'acide carbonique que l'on recueillera d'une quantité donnée de la matière organique. D'après cela, on calcule le poids de la matière que l'on doit brûler pour obtenir le plus possible de gaz acide carbonique, sans pourtant que celui-ci excède le volume que le flacon peut contenir; 2°. il sert de preuve à l'analyse à l'aide de laquelle on détermine la composition de la matière organique par la quantité d'acide carbonique recueillie; et si la quantité d'hydrogène que l'on a obtenue par l'expérience diffère trop de celle déterminée par le calcul, il faudrait recommencer une combustion, afin de recueillir l'acide carbonique; prenant, cette seconde fois, toutes les précautions possibles pour dessécher complètement l'intérieur du tube et pour y introduire rapidement tout le mélange. Ces précautions ont la plus grande influence sur l'exactitude de l'analyse.

RECHERCHES SUR LES PRINCIPES IMMÉDIATS DES
SUBSTANCES VÉGÉTALES ET ANIMALES.

Cette sorte d'analyse est, sans contredit, la plus difficile de toutes celles que la Chimie nous permet de tenter; ici les agens que l'on peut employer à la séparation de ces principes modifient souvent leurs compositions, les dénaturent quelquefois complètement pour former des substances nouvelles. Si, après avoir extrait le suc d'une plante que l'on veut analyser, on l'abandonne à une température douce pendant quelques minutes, ses principes réagissent les uns sur les autres, et forment des substances nouvelles; que l'on procède ensuite à l'analyse, et les produits que l'on obtiendra ne représenteront en aucune manière ceux qui existaient dans le végétal. Le sucre cristallisable, par exemple, se modifie avec une extrême facilité dans des liquides étendus et contenant d'autres matières végétales en solution. Le jus des betteraves est dans ce cas: exposé à l'air, il ne tarde pas, dans un endroit chaud, à se dénaturer, et il devient impossible d'en extraire la plus petite quantité de sucre cristallisable, quoiqu'il en contienne dans la racine de 5 à 8 pour 100. L'un de nous a reconnu dans le jus des melons et dans celui des patates le sucre cristallisable identique avec celui des cannes, et que des chimistes habiles avaient extrait sous forme incristallisable.

Il faut se défier non-seulement de ces réactions spontanées, mais encore de tous les agens que l'on emploie et de ceux qui nous environnent : la combinaison d'une petite quantité d'oxygène pris dans l'air peut changer tous les résultats ; l'eau favorise souvent des réactions importantes. Une très petite quantité d'acide préexistant en excès, ou que l'on ajoute dans une solution végétale, peut y opérer un changement considérable. L'un de nous a démontré, par exemple, que la dahline (ou l'inuline) est complètement convertie en matière sucrée par de faibles proportions d'acide phosphorique, sulfurique, hydro-chlorique, acétique, etc. Une dessiccation trop avancée peut être la cause de l'insolubilité de plusieurs substances, et rendre leur séparation difficile. M. Chevreul a fait voir que l'énergie très grande des *alcalis* sur beaucoup de substances organiques, devenait très faible sur les mêmes matières, sans le concours de l'air atmosphérique.

Au milieu de tant de causes d'incertitude sur les résultats, il est impossible d'indiquer des règles précises qui s'appliquent à tous les cas : il faudrait donner des principes spéciaux, et pour cela, citer un grand nombre d'exemples d'analyses végétales et animales, afin que l'on pût choisir parmi celles-ci des compositions analogues à celles que l'on veut examiner ; mais on sent que cela nous entraînerait fort loin, et que les exemples nous manqueraient encore. Nous nous bornerons à indiquer des pré-

ceptes généraux sur les circonstances les plus favorables dans lesquelles on doit opérer.

On doit employer les agens les moins énergiques possibles, afin de produire en quelque sorte une séparation mécanique. C'est par la différence de solubilité des divers principes immédiats dans l'eau, l'alcool et l'éther, que l'on parvient en général à faire le plus grand nombre d'analyses de ce genre ; mais il faut prendre garde que, dans ces dissolvans mêmes, les substances ne s'altèrent, et, pour cela, il est presque toujours utile d'évaporer promptement les solutions. Pour accélérer l'évaporation, on élève la température de l'air ambiant, et même on le dessèche à l'aide d'une substance hygrométrique (la chaux, le chlorure de calcium, l'acide sulfurique concentré, etc.). Enfin, pour se garantir même de l'action de l'air atmosphérique, on doit souvent évaporer dans le vide, à l'aide d'une substance hygrométrique. Quel que soit le mode d'opérer, il est toujours nécessaire d'agir promptement, tant que les substances sont en solution ou dans tout autre état qui permet leur altération.

Lorsque l'on est parvenu à éliminer plusieurs substances différentes dans une analyse végétale, il ne faut regarder chacune d'elles comme un principe immédiat à l'état de pureté qu'après avoir employé tous les moyens possibles de les purifier. On y parvient par des cristallisations ou des précipitations répétées, et par des lavages méthodiques des cristaux ou des pré-

cipités obtenus. La manière de laver les substances solubles ou insolubles est très importante. Si la substance est insoluble, il faut la laver par des décantations multipliées ; lorsqu'on l'a épuisée sur un filtre, il faut souvent la délayer de nouveau, de peur que le liquide ne l'ait pas traversée dans tous les points. Si la matière qu'on lave est soluble, il faut la placer sur un entonnoir et ajouter très peu de liquide à la fois et très souvent. Enfin, lorsque l'on pense que la substance est pure, il faut s'en assurer en la faisant dissoudre par des lotions successives, en comparant la première solution obtenue à la huitième, ou à la dixième, ou même à celle obtenue après un plus grand nombre de lavages, en fractionnant tous les produits : on conçoit que si la substance contient quelques principes étrangers en petite proportion, ils seront entraînés par les premiers lavages, ou du moins se trouveront en proportion relative beaucoup plus faible dans la dernière solution que dans toutes les autres, et réciproquement, seront en proportion plus forte dans la solution du premier lavage que dans toutes les suivantes. Examinant donc et comparant entre elles la première et la dernière solution, on devra, au moyen de divers réactifs, y démontrer quelque différence, pour peu que le principe immédiat ne soit pas pur, et si l'on ne peut découvrir aucune différence entre ces solutions, il est probable que le produit est à l'état de pureté.

Enfin, quels que soient les résultats que l'on ait

obtenus avec toute la dextérité possible, et en prenant toutes les précautions nécessaires, il sera bien de répéter l'analyse une seconde fois au moins.

Nous croyons devoir faire connaître aux lecteurs qui voudront s'occuper de l'analyse végétale et animale, les considérations générales publiées sur cet objet, par M. Raspail. Elles portent sur la forme, la densité, l'action de l'électricité, celle du magnétisme, de la chaleur, de la lumière, les caractères chimiques, etc.

1°. La forme. Elle sera étudiée avec soin au moyen du microscope, et l'on déterminera, par les lois de la cristallographie, si la forme est polyédrique, la forme primitive, etc. M. Raspail est parvenu, au moyen du microscope, à déterminer la nature de la substance que Proust avait appelée *hordéine*, et qui est formée d'un mélange de grains féculens, vides ou encore remplis de leur gomme, de fragmens du péricarpe de la graine imprégnés de résine, de cellules du périsperme, de débris des enveloppes calicinales, d'embryons, de poils, etc.

2°. La densité. Quand la quantité de matière est peu considérable, on parvient à déterminer sa densité en la jetant dans un liquide au fond duquel elle tombe, et ajoutant goutte à goutte un liquide plus dense et connu, par exemple une dissolution métallique concentrée, qui n'ait aucune action sur la substance dont on se sert.

Quelquefois le mouvement des corps qui nagent

dans un liquide est très lent, ce qui provient de trois causes : de la perte de poids dans le liquide, de la viscosité de celui-ci, qui permet difficilement le déplacement, et de l'adhésion des couches de liquide aux corps avec lesquels il se meut.

3°. L'électricité. On a à peine appliqué une faible électricité à l'examen des substances organiques. L'auteur se propose d'étudier son action.

4°. Le magnétisme. L'état du fer dans les composés organiques produira peut-être un effet particulier sur une aiguille astatique très sensible.

5°. La chaleur. Diverses substances se dissolvent à chaud et non à froid; quelquefois la dissolution n'est qu'apparente et provient de ce que les particules sont soutenues par les courans du liquide échauffé : l'ulmine est dans ce cas. La fusion ignée peut aussi ne donner lieu, comme pour les graisses, qu'à un liquide dans lequel nagent les enveloppes qu'il renfermait.

6°. L'action de la lumière. L'auteur s'étend beaucoup sur les avantages des observations microscopiques, et sur les connaissances qu'elles exigent pour être bien faites, et il fait remarquer avec justice que les savans qui se sont les premiers livrés à ce genre de recherches étaient à la fois naturalistes, physiciens et géomètres, et que c'est à cette cause que l'on peut attribuer l'importance de beaucoup de leurs travaux.

M. Raspail dit que le microscope d'Amici, dans

lequel on a beaucoup diminué les aberrations de sphéricité et de réfrangibilité, a beaucoup perdu en clarté, et que s'il est meilleur pour les dissections et les manipulations, il est moins bon pour les observations sur les substances organiques, et il préfère une simple loupe montée et formée d'un objectif globuliforme, d'un oculaire et d'un réflecteur.

Les observations sur l'action des substances organiques sur la lumière seront, la couleur que les particules prennent par réflexion ou transmission (quelquefois le corps en masse est opaque et les particules microscopiques sont transparentes, comme l'amidon) et le pouvoir réfringent. Par rapport à cette dernière propriété, un grain de fécule, vu par lumière transmise au travers d'une très petite ouverture, est tout-à-fait noir, excepté au centre; un grain mis dans l'eau ne paraît plus ombré que sur les bords, et dans l'huile on le distingue à peine. Comme la gomme jouit à peu près du même pouvoir réfringent que l'huile, la fécule pourrait n'être que de la gomme. Si l'on mêle de l'amidon avec de la gomme ramollie par l'eau, qu'on fasse sécher lentement la pâte, en examinant une lanière au microscope, les grains de fécule ne paraissent plus ombrés sur les bords, mais terminés par des lignes circulaires qui ont un pouvoir réfringent supérieur à celui de la gomme.

7°. Les caractères chimiques. L'auteur fait remarquer la grande différence qui se trouve entre les subs-

tances organiques et les minéraux : les premières ne seront pas isolées comme les élémens des minéraux, et de petites portions des réactifs que l'on emploie pour les séparer restent souvent interposées dans les pores de la substance.

On avait supposé une grande instabilité dans les produits organiques ; M. Raspail pense qu'à cet égard on a pu commettre beaucoup d'erreurs. Par exemple, un grain d'amidon est un organe complet, formé de gomme renfermée dans un sac qui peut se déchirer, tandis qu'on avait cru que l'amidon se transformait en empois, en hydrate, etc.

L'auteur de ces observations croit que trois ou quatre élémens qui forment les substances organiques ne peuvent pas produire cette foule de substances immédiates que l'on a trouvées, et qui s'élève maintenant à 337, dont 119 acides et 218 autres substances. Il pense que les substances terreuses ne sont pas accidentelles et que leurs combinaisons produisent beaucoup de composés différens : par exemple, le sucre, l'amidon, la gomme et le ligneux sont sensiblement composés de la même manière, sauf les substances terreuses qui, en petite proportion dans la gomme et l'amidon, s'élèvent à quelques centièmes, et même plus d'un dixième dans quelques tissus ligneux. Suivant sa manière de voir, la gomme serait un composé de sucre et de matières terreuses ; l'amidon serait de la gomme renfermée dans une matière gommeuse plus durcie par ces matières ; le ligneux, une réunion de cellules de matière

sucrée rendue plus consistante par une plus grande proportion d'oxide métallique, et ce qui lui semble confirmer ces vues est la facile transformation de ces substances en gomme et en sucre. Les huiles, les graisses et les tissus adipeux seraient dans le même cas.

On trouvera des exemples des analyses difficiles, dans celles qui ont déjà été faites par MM. Chevreul, Lassaigne, Pelletier, Robiquet, Thénard, Vauquelin, etc., etc., analyses qui sont publiées dans les *Annales de Chimie*, les *Mémoires de l'Institut*, les *Annales du Muséum*, le *Journal de Pharmacie*, le *Journal de Chimie médicale*, etc. On fera bien de consulter celles de ces analyses qui se rapprochent le plus de celles dont on s'occupe. (Voir les tables de ces différens ouvrages.)

ESSAI DES POTASSES DU COMMERCE ;

Par M. Gay-Lussac.

L'essai des potasses du commerce a pour objet la détermination de la quantité réelle et utile d'alcali qu'elles renferment.

On peut évaluer cette quantité en kilogrammes de potasse pure par quintal, ou en degrés alcalimétrique. Nous donnerons les deux évaluations ; mais nous préférons la première, parce qu'elle est plus en harmonie avec l'usage général d'exprimer la masse des corps par leur poids.

Nous appelons en général *titre pondéral* d'un alcali le nombre de kilogrammes de matière utile que cet alcali renferme au quintal. Pour le déterminer, nous prenons, d'une part, une certaine quantité d'acide que nous divisons en 100 parties, et de l'autre une quantité d'alcali telle que, si elle était pure, elle saturât exactement les 100 parties d'acide. Le nombre de parties d'acide employé pour la saturation d'un alcali impur en exprimera le terme pondéral.

La nature et la forme de l'acide que nous devons prendre paraissent tout-à-fait arbitraires ; mais *Descroizilles*, dont le nom est cher aux arts, ayant introduit dans le commerce, pour acide d'épreuve, l'acide sulfurique affaibli par l'eau, renfermant 100 grammes d'acide sulfurique concentré par litre, il est convenable de l'adopter. Une autre considération nous détermine encore : l'acide sulfurique est, de tous les acides qu'on pourrait employer pour l'essai des alcalis, celui qui marque le mieux sur le papier bleu de tournesol, réactif coloré le plus sûr pour reconnaître le terme de la saturation.

A l'exemple de *Descroizilles*, nous prendrons pour unité d'acide 5 grammes d'acide sulfurique concentré, mêlés avec l'eau de manière qu'ils occupent 100 demi-centimètres cubes, ou un vingtième de litre. Mais, au lieu de prendre comme lui 5 grammes de potasse, nous en prendrons seulement 4^g,807, parce que c'est la quantité qui saturerait exactement les 5 grammes d'acide sulfurique concentré, si la potasse était absolument pure.

D'après cela, une potasse quelconque, essayée sous le poids de 4^g,807, renfermera, au quintal métrique, autant de kilogrammes de potasse pure qu'elle saturera de centièmes d'acide, et ce nombre de kilogrammes exprimera son titre pondéral.

L'essai des potasses paraît donc très facile, et il ne s'agit, pour l'exécuter, que d'employer des instrumens commodes et de bons procédés. Il se compose, 1°. de la préparation de l'acide sulfurique d'épreuve ou *normal*, et de sa mesure ; 2°. de la préparation de l'échantillon de potasse dont on veut connaître le titre ; 3°. de celle d'un réactif coloré pour reconnaître le terme de la saturation de l'alcali par l'acide ; et 4°. du procédé même de saturation. Nous allons décrire successivement chacune de ces opérations, et nous donnerons ensuite le moyen de déterminer le titre en potasse de plusieurs sels ayant cet alcali pour base.

Préparation de l'acide normal et sa mesure.

L'acide sulfurique distillé, le plus concentré que nous ayons pu obtenir, a une densité de 1,8427 à la température de 15° centigrades ; 100 grammes de cet acide occupent par conséquent un volume de 54,268 centimètres cubes. Cet acide retient un peu au-delà d'une proportion d'eau ; mais l'excès est très petit, et peut être négligé ici : nous le ferons d'ailleurs connaître très prochainement.

Pour mesurer 100 grammes d'acide sulfurique, on prendra une petite boule A, surmontée d'un tube de