

Bibliothèque numérique

medic@

Garnier, Léon. - De l'analyse
immédiate

1880.

*Nancy : Typographie et
lithographie de N. Collin*
Cote : 90975

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

DE

L'ANALYSE IMMÉDIATE

THÈSE

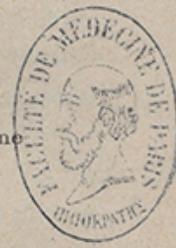
Présentée et soutenue au Concours de l'Agrégation

(Section de Chimie)

PAR

LÉON GARNIER,

Licencié ès-sciences physiques, Docteur en Médecine
CHEF DES TRAVAUX CHIMIQUES A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE NANCY



NANCY

TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE DE N. COLLIN
Rue du Crosne, 5 et 7

—
1880

0 1 2 3 4 5 (cm)

MEMBRES DU JURY

MM. GAVARRET, Inspecteur Général, Président.

ROBIN

SAPPEY

WURTZ

BAILLON

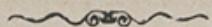
FELTZ (Nancy)

MICÉ (Bordeaux)

MATHIAS DUVAL, Secrétaire.

A. GAUTIER (Académie de **Médecine**.

Professeurs.



DE L'ANALYSE IMMÉDIATE

CHAPITRE PREMIER.

DÉFINITION DE L'ANALYSE IMMÉDIATE.

Les opérations de la chimie se divisent naturellement en deux grandes classes inverses l'une de l'autre. La première comprend celles qui ont pour but, d'une manière générale, l'étude des propriétés des corps, et porte le nom, souvent un peu détourné de son sens primitif, *d'analyse*, tandis que la seconde, procédant du simple au composé, permet de remonter des éléments aux corps complexes qui résultent de leur union, et constitue la *synthèse*.

L'analyse à son tour peut être subdivisée suivant le but qu'elle poursuit : ou bien elle détermine la nature et la proportion des éléments simples qui entrent dans la constitution de composés définis. C'est alors l'*analyse élémentaire*, analyse proprement dite, caractérisée par une séparation, une désunion d'éléments primitivement combinés ; ou bien elle fixe la nature d'un corps par des réactions qui, souvent communes à plusieurs substances, exigent, pour devenir caractéristiques, d'être complétées par d'autres réactions secondaires. Ainsi l'azotate d'argent précipite simultanément les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, et leurs sels, chlorures, bromures, iodures ; les précipités obtenus se distinguent les uns des autres par leur

coloration blanche, jaunâtre ou jaune, et par leur manière de se comporter en présence de certains agents dissolvants, l'ammoniaque et l'acide azotique. Mais le précipité blanc donné par l'azotate d'argent, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique, appartient aussi bien à l'acide chlorhydrique qu'à une chlorure en solution, et pour reconnaître celui de ces deux composés qui à donné lieu au précipité, il faut encore chercher d'autres caractères, volatilité de l'acide chlorhydrique, présence d'un métal dans le chlorure, etc... Ce dernier genre d'opérations constitue la *chimie analytique*.

On peut, en appliquant ses procédés, arriver plus ou moins rapidement à fixer la composition d'un mélange de nature minérale. Mais il n'en est plus de même pour les substances organiques qui exigent « le plus souvent », pour leur détermination précise, d'avoir été isolées au préalable dans un état de pureté aussi grand que possible, et dont les moyens d'isolement constituent quelquefois, pour elles, des propriétés caractéristiques. (Coagulation de l'albumine par la chaleur dans les humeurs ou liquides de l'économie).

Nous avons dit « le plus souvent, » car il est des cas où des caractères analytiques sont quelquefois les seuls auxquels on puisse reconnaître la présence de certains corps, soit à cause de leur altération trop rapide, soit par suite de la trop faible quantité de matière qui se trouve dans le mélange examiné. Quoi de plus sensible en effet que le spectroscope pour démontrer sûrement l'existence de traces de lithine dans une eau minérale, de minimes quantités de matière colorante du sang dans un liquide organique ? N'avons-nous pas encore une ressource importante dans l'emploi du microscope, qui nous permet de constater la présence de quelques globules de pus ou de sang perdus au milieu d'un sédiment urinaire ? Les corps sont nombreux qui n'ont jamais été étudiés qu'au microscope, les globules graisseux et framboisés caractéristiques du

colostrum, par exemple. Nous avons en ces appareils un moyen précieux d'analyse, d'analyse qualitative, il est vrai, mais que de fois ne sommes-nous pas obligés de nous en tenir à ce genre de renseignements ? Que de fois par suite de l'imperfection des méthodes, ou des difficultés que l'on rencontre dans leur application, n'est-on pas déjà bien satisfait d'être assuré de la présence d'une substance, alors que les procédés d'extraction sont insuffisants ?

Mais enfin dans la majorité des cas, la détermination de la nature et des propriétés d'un corps composé, et toujours celle de sa composition centésimale exigent son extraction préalable des mélanges dans lesquels il se trouve à côté d'autres, et cela par des moyens qui ne l'altèrent pas. Cette séparation des principes immédiats, par laquelle doit commencer l'étude d'une substance complexe constitue l'*analyse immédiate*.

Aujourd'hui, par une convention tacite, on réserve à peu près exclusivement cette dénomination pour la séparation de composés plus ou moins bien définis qui, par leur agglomération en nombre et en proportion variable, constituent les organes, les tissus et les liquides des animaux et des végétaux, en appliquant la dénomination de *principes immédiats*, due à M. Chevreul (1), à ces composés qui existent primitivement dans la substance organique, où ils ont été produits ou introduits par une action vitale : C'est ainsi que la quinine, la cinchonine, l'acide quinique, l'acide quinotannique, l'amidon et la cellulose, qui existent primitivement dans l'écorce de quinquina, que la myosine, l'albume, la créatine, la xanthine, la carnine, etc... du muscle

(1) En recourant aux moyens les moins énergiques de l'analyse, on réduit les plantes et les animaux en des principes qu'on appelle immédiats, parce qu'ayant été séparés tels qu'ils existaient avant l'opération chimique, on est en droit de leur attribuer les propriétés de la plante à laquelle ils appartenaient et de les considérer ainsi comme la constituant essentiellement et immédiatement. L'analyse appliquée aux végétaux et aux animaux de manière à donner de tels résultats est appelée analyse organique immédiate. — Chevreul, journal des savants, Octobre 1846, page 577.

vivant sont les principes immédiats de l'écorce de quinquina, du tissu musculaire.

On a fait là, à notre avis, une restriction inexacte du sens général de l'analyse immédiate, dont le but bien plus étendu, est de séparer les espèces chimiques qui constituent un mélange quelconque, que ce mélange soit un produit de la vie organique, qu'il soit tiré du règne minéral, ou enfin qu'il provienne d'une réaction chimique. Toujours il s'agit de séparer les unes des autres, et sans les altérer, des substances qui préexistent, mais ces substances peuvent ne plus être des principes immédiats tels que les entendait M. Chevreul, c'est-à-dire des corps tirés uniquement des deux règnes végétal et animal, mais encore des matières provenant du règne minéral, ou enfin des produits de laboratoire. Expliquons-nous par un exemple. Les belles recherches de M. Schutzenberger sur la constitution des matières albuminoïdes l'ont conduit à faire réagir la baryte hydratée sur le blanc d'œuf, en présence de l'eau et sous pression. Il a obtenu, après un contact suffisamment prolongé, un mélange de composés solides, liquides et volatils, produits de dédoublement de l'albumine, qu'il a dû isoler les uns des autres pour pouvoir étudier chacun d'eux. Cette première opération de séparation constitue une analyse immédiate véritable, et l'auteur lui a d'ailleurs donné ce nom; chacun des corps retirés du mélange doit être considéré comme un principe immédiat, au même titre que l'amidon est un principe immédiat du grain de blé.

Nous pouvons donc résumer ces préliminaires, qui ont pour but de bien faire comprendre la signification que nous attribuons au titre de cet opuscule, en définissant de la manière suivante l'analyse immédiate :

L'analyse immédiate a pour but de séparer exactement les unes des autres, les substances qui préexistent simultanément dans un mélange, que celui-ci soit un composé naturel tiré du règne minéral, végétal ou animal, ou qu'il soit un produit de

laboratoire. Les substances ainsi isolées, et dont on ne peut séparer plusieurs sortes de matières sans en altérer la nature, constituent les principes immédiats, les espèces chimiques du mélange soumis à l'analyse. »

— — — — —

Les deux dernières années ont été marquées par une évolution de la situation dans le monde et dans les relations entre les deux pays. Les relations entre les deux pays sont devenues plus étroites et plus profondes, avec une augmentation significative des échanges commerciaux et une meilleure coordination entre les deux gouvernements. Cela a permis d'élargir les perspectives pour l'avenir et de renforcer la stabilité régionale.

CHAPITRE II.

PROCÉDÉS DE L'ANALYSE IMMÉDIATE.

Dans ce chapitre nous allons passer successivement en revue les divers procédés d'analyse immédiate employés jusqu'à ce jour, en insistant surtout sur les principes plutôt que sur les détails d'exécution, pour lesquels nous renvoyons aux travaux originaux et aux traités de chimie.

Nous suivrons dans cet exposé une division basée sur l'ordre dans lequel on doit, autant que faire se peut, employer ces divers procédés.

§ I^r. — PROCÉDÉS BASÉS SUR DES ACTIONS PUREMENT PHYSIQUES.

Sous le nom d'actions physiques, nous comprenons les actions mécaniques, actions d'agents physiques, de dissolvants employés dans les conditions où ils n'ont aucune influence sur les propriétés chimiques des corps soumis à leur action.

I. — SÉPARATION MÉCANIQUE.

Les procédés de séparation mécanique sont nombreux et chacun est susceptible d'applications variées. Les plus fréquemment employés sont : le *triage* pour les corps solides, et l'*expression* pour les mélanges de solides et de liquides.

Le *triage* peut être effectué à la main, ainsi que l'a fait M. Pasteur pour séparer les cristaux du tartrate droit de sodium et ammonium, des cristaux de tartrate gauche — ou à l'aide de tamis : séparation de la farine de blé de la partie corticale ou son, par le *blutage*.

La *filtration* à froid ou à chaud se comprend d'elle-même ; elle a pour but de séparer les corps solides et infusibles de substances liquides soit à la température ordinaire, soit seulement à chaud, ainsi que M. Chevreul l'a fait pour séparer le beurre de la caséine à laquelle il est mélangé dans le produit commercial.

L'*expression* a pour but de chasser le liquide qui imprègne des corps solides. C'est un procédé fréquemment employé pour extraire des tissus animaux ou végétaux, les matières solubles dans divers dissolvants neutres que l'on a fait agir auparavant sur ces tissus, ou les substances naturellement liquides ; c'est sur lui qu'est basé la fabrication de l'*extractum carnis* aqueux de Liebig ; -- l'extraction des huiles végétales, la séparation de l'oléine des corps gras solides auxquels elle est mélangée dans les graisses animales ou végétales. Cette expression peut être favorisée par la chaleur qui fluidifie davantage la partie liquide (Application aux huileries.)

On remplace fréquemment l'*expression*, — du moins dans l'industrie, — par l'usage des essoreuses où l'on recourt à la force centrifuge.

II. — EMPLOI DE L'ACTION DE LA PESANTEUR.

Dans un mélange de plusieurs substances de densités différentes, l'action de la pesanteur, convenablement utilisée, peut effectuer une séparation plus ou moins nette.

Le mélange peut être formé de corps liquides, de corps solides de solides et de liquides.

Si l'on a un *mélange liquide* de corps insolubles l'un dans l'autre (lait, loochs), ou solubles en très-faible proportion, de telle sorte qu'ils ne soient pas dissous complètement l'un dans l'autre (eau et éther), il suffit d'abandonner le mélange au repos et de séparer les couches superposées par ordre de densités, à l'aide d'un siphon, d'un entonnoir à robinet ou de tout autre apprêil.

Quand les deux liquides sont dissous l'un dans l'autre, on fait agir sur le mélange un sel très-soluble dans l'un et insoluble dans l'autre; en s'emparant du liquide dans lequel il est soluble, le sel modifie les conditions de milieu, et provoque la formation d'une couche liquide plus dense que surnage l'autre liquide : déshydratation de l'alcool par le carbonate de potassium, de l'éther par le chlorure de calcium ; — extraction de l'alcool propylique dissout dans un mélange d'eau et d'alcool ordinaire, par addition de sel marin qui, en se dissolvant dans ce dernier, détermine la séparation d'une couche huileuse d'alcool propylique (1).

D'autrefois on ajoute au mélange un corps capable d'absorber l'un des liquides : — déshydratation de l'alcool par la chaux vive, ou par la baryte caustique.

Pour la séparation des *corps solides*, on utilise leur différence de densité en les mettant en suspension dans l'eau; les corps les plus denses se précipitent les premiers, les plus légers restant en suspension, — ou bien on soumet le mélange à l'action d'un filet d'eau qui entraîne les parties les plus légères. C'est ainsi que dans l'industrie on débarrasse les minerais de la plus grande partie de leur gangue argileuse ou siliceuse; la céruse obtenue par le procédé hollandais, des particules de plomb métallique auxquelles elle est mélangée; qu'en Amérique et en Australie, on extrait l'or du sable ou des fragments de roches pulvérisées dans lesquels il est disséminé. — C'est par ce moyen qu'on constate l'adultération des farines, par la séparation des diverses espèces d'amidon qu'elle renferme, les grains les plus volumineux tombant les premiers au fond de l'eau et formant des couches superposées par ordre de densité décroissante ; — qu'on sépare le café de la chicorée, cette dernière se précipitant immédiatement au fond du vase, tandis que le café surnage ; — enfin que l'on sépare l'amidon du gluten dans la fa-

(1) Wurtz, ann. chim. phys. (3), t. I, LII, p. 129.

rine ; dans ce dernier cas, il est vrai, à l'action de l'eau, qui entraîne l'amidon, s'ajoute celle de l'élasticité et de l'adhérence des fragments de gluten entre eux, ce qui permet de le retenir entre les doigts.

Quand on veut séparer des *matières solides* d'un *liquide* dans lequel elles sont en suspension, on abandonne simplement le mélange au repos ; les parties solides tombent plus ou moins vite au fond du vase où on les recueille : — recherche des globules de pus, de sang, séparation des sédiments dans l'urine ; séparation de l'amidon de l'eau de lavage du pâton de farine, etc.. ; ou bien elles surnagent le liquide, si elles sont plus légères : — corps gras solidifiés à la surface de l'extrait aqueux du tissu musculaire.

Dans certains cas il est très-avantageux de recourir à l'action de la *force centrifuge*, ainsi que l'ont fait MM. Salet et Daremberg, pour la séparation des globules et du plasma dans le sang des animaux qui se coagule trop vite pour que l'on puisse recourir à l'action unique de la pesanteur aidée du froid, — et qu'on l'a proposé pour la séparation de l'eau et de la caséine dans le beurre en fusion.

III. — EMPLOI D'UNE FORCE MAGNÉTIQUE.

Il est des circonstances, rares il est vrai, où l'on peut recourir à une action magnétique pour la séparation mécanique de quelques mélanges. Dans un grand nombre de matières pulvérulentes, on peut séparer le fer (et les métaux attirables à l'aimant, nickel, cobalt), d'autres substances métalliques ou non, à l'aide d'un fort barreau aimanté et mieux d'un électro-aimant. C'est d'ailleurs un procédé qui a été proposé pour utiliser, dans l'industrie, la limaille de bronze, souillée de limaille de fer.

IV. — ABSORBANTS.

Le *noir animal* lavé, agité avec des liquides organiques, re-

tient toujours un certain nombre de substances parmi lesquelles dominent les matières colorantes, qu'il cède ensuite à l'alcool ou à l'éther. Ce procédé a été recommandé par Dragendorff pour extraire de la bière la strychnine qui y a été ajoutée dans un but frauduleux.

Un phénomène du même genre se produit, quand, dans un liquide coloré, on ajoute successivement de l'accétate de plomb, puis un sel ou un acide minéral dont le dérivé plombique soit insoluble (acide chlorhydrique, sulfurique, sulfhydrique, ou leurs sels solubles) ; il se forme un *précipité* excessivement *tenu*, qui englobe la matière colorante et l'entraîne avec lui. Le précipité, lavé à l'eau, cède la matière qu'il a retenue à divers dissolvants neutres tels que l'éther, l'alcool, etc.

De même l'addition dans un liquide organique contenant un ferment soluble, d'abord d'acide phosphorique, puis d'un lait de chaux, détermine la formation d'un précipité de phosphate de chaux qu'entraîne le ferment, qu'il cède ensuite à l'eau (*ptyaline de Conheim*). Le procédé d'extraction du principe entraîné peut être plus compliqué : pour retirer du précipité de cholestérol obtenu en ajoutant à une solution aqueuse de pepsine, une solution alcoolico-éthérée de cholesterine, la pepsine qu'il renferme, on lave le précipité à l'eau, puis on le traite par un mélange d'eau et d'éther ; il se forme deux couches superposées, l'une éthérée supérieure de cholestérol, l'autre aqueuse de pepsine ; cette dernière, décantée et traitée par l'alcool, laisse déposer la pepsine à peu près pure.

On n'est pas encore fixé sur la nature de ce phénomène d'entraînement par des corps complètement inertes au point de vue chimique.

V. — EMPLOI DE LA CHALEUR.

Avant d'étudier l'action de la chaleur sur les corps solides et liquides, nous ferons remarquer une fois pour toutes que l'ex-

traction des *gaz* dissous dans les liquides ou contenus dans les corps solides, s'effectue sous l'influence du vide, aidé, s'il y a lieu, de l'action de la chaleur. C'est en effet à l'aide de la pompe à mercure, que dans ces dernières années, on a procédé à l'extraction des gaz dissous dans les divers tissus et humeurs de l'économie animale. Il est bien entendu que l'opération doit être conduite rapidement pour éviter les modifications qui peuvent se produire dans la composition des gaz extraits, sous l'influence des matières organiques, dont la décomposition peut en outre en produire de nouveaux, modifications qui sont encore activées par l'intervention de la chaleur, sur l'emploi de laquelle on doit être très réservé. Quant à la séparation rapide des gaz ainsi extraits, elle exige presque toujours l'emploi des réactifs chimiques d'absorption, et sort par conséquent des limites de notre programme.

On fait agir la chaleur de deux façons sur les corps non gazeux ; ou bien par addition, par échauffement, ce qui peut amener la *fusion* des corps solides, la *volatilisation* des corps solides et liquides, ou par soustraction, par refroidissement, ce qui produit les transformations inverses, c'est-à-dire la *liquéfaction* des produits volatils, la *solidification* des liquides.

1° Fusion.

Quant on chauffe un mélange de *corps solides, fusibles et infusibles*, les premiers donnent une couche liquide au fond de laquelle tombe la partie infusible si celle-ci est plus dense, sinon elle la surnage : ainsi le beurre du commerce se sépare, par la fusion, en une couche inférieure de caséine humectée de petit lait, et en une couche supérieure de corps gras.

Si le mélange est insoluble dans l'eau, on peut opérer la fusion en présence de ce liquide qui, outre qu'il empêche

l'action fâcheuse d'une chaleur trop forte, permet souvent une séparation plus nette. Ainsi les tissus gras, dilacérés et projetés dans l'eau bouillante, donnent naissance à une couche de corps gras qui surnagent l'eau, au fond de laquelle tombe les débris du tissu conjonctif qui formait les alvéoles graisseuses.

Un mélange de *corps solides et fusibles*, chauffé lentement, peut être séparé en un certain nombre de parties, le corps le plus fusible se séparant le premier. Mais ce procédé, auquel nous pourrions donner le nom de *fusion fractionnée*, est très-imparfait ; et l'on remarque que quelque soit la température à laquelle on ait opéré, jamais le produit correspondant n'est pur ; il est toujours formé en majeure partie de la substance fusible vers la température à laquelle on s'est arrêté, mélangée à d'autres substances plus ou moins fusibles. Ce phénomène est bien connu dans l'industrie des métaux, où il porte le nom de *liquation*. Source d'ennuis et de mécomptes trop fréquents dans la coulée des alliages, il a cependant été mis à profit quelquefois : ainsi pour extraire l'argent du cuivre argentifère, on fond ce dernier avec du plomb, et l'alliage réchauffé progressivement se divise en deux parties : l'une, plus fusible, constituée par le plomb qui s'écoule en entraînant tout l'argent, tandis que le cuivre reste à état solide avec un peu de plomb.

La fusion fractionnée ne présente pas plus de netteté en chimie organique ; quant on chauffe progressivement un mélange d'acides gras solides, le plus fusible se liquéfie le premier, mais en entraînant encore avec lui une quantité notable des acides moins fusibles ; et inversement celui qui fond en dernier lieu retient une certaine proportion d'acide plus fusible.

2^e Solidification.

Au lieu d'échauffer un mélange de corps solides mais tous fusibles, on peu le soumettre à un refroidissement progressif

après l'avoir fondu. Dans le procédé Pattenson, pour le traitement du plomb argentifère, on laisse se refroidir lentement l'alliage de plomb et d'argent ; le plomb presque pur se sépare le premier ; on le retire avec des écumoirs, et l'on obtient finalement un alliage plus fusible, mais bien plus riche en argent. Ce procédé peut être nommé *cristallisation fractionnée après fusion*.

M. Chevreul a opéré d'une façon analogue pour séparer les acides margarique et stéarique de l'acide oléique, et leurs glycérides de l'oléine, dans lesquels ils sont dissous. Mais en même temps il a reconnu et indiqué l'imperfection du procédé. « On « le recueille (l'acide oléique) dans un petit vase, et on l'expose « à des degrés de température de plus en plus bas, qui doivent « être insuffisants pour congeler la totalité de la masse. Après « chaque exposition de l'acide oléique à un certain degré de « froid, il est nécessaire de le filtrer dans un papier lavé à « l'acide chlorhydrique, afin de le séparer de l'acide margarique « qui s'est congelé (1). » — « C'est en soumettant à l'action de « l'alcool et du froid les oléines qui sont unies à de fortes pro- « portions de stéarine, et en soumettant seulement au froid les « oléines qui ne sont unies qu'à de faibles proportion de stéarine, « que je suis parvenu à analyser les suifs, les graisses, les « beurres et les huiles. Pour séparer entièrement les stéarines « de l'oléine, en exposant ces corps à des températures de « plus en plus basses, et en séparant chaque fois la matière « qui se solidifie, ainsi que je l'ai fait, il faudrait qu'il y eût un « moment où les stéarines, en se solidifiant avec de l'oléine, « formassent une telle combinaison que celle-ci n'eût aucune « affinité pour la portion d'oléine qui reste liquide à la tempé- « rature où cette combinaison se fige, ce qui est peu vraisem- « blable, puisque la matière congelée était de l'oléine ; d'après

(1) Chevreul, recherches sur les corps gras, p. 203.

« cette considération, je pense que les oléines que j'ai étudiées
« retenaient des stéarines (1). »

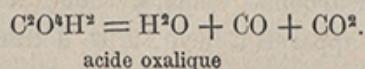
On peut encore séparer les uns des autres des *corps liquides* à la température ordinaire, mais possédant des points de congélation différents, en les soumettant à la cristallisation fractionnée par refroidissement. On extrait ainsi la benzine pure des benzols retirés du goudron de houille, en recueillant ce qui passe à la distillation au dessous de 86°, congelant puis exprimant le produit pour le débarrasser d'autres hydrocarbures, et recommençant plusieurs fois de suite la même opération.

3° Volatilisation.

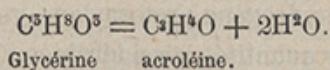
Un corps soumis à l'action progressive de la chaleur, peut présenter des phénomènes très différents, suivant sa nature.

1° Il ne subit aucune altération et se sublime, s'il est solide : — acide benzoïque, — ou distille, s'il est liquide : — alcool, éther, acide acétique.

2° Il se divise en deux parties, dont l'une se volatilise sans altération, tandis que l'autre se décompose en plusieurs substances ; il en est ainsi de l'acide oxalique, dont une partie se sublime, tandis que l'autre se dédouble en eau, oxyde de carbone et acide carbonique :



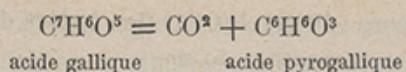
De même la glycérine se décompose partiellement en acroléine et en eau :



3° La matière se décompose en totalité ; l'acide gallique, par

(1) Chevreul, loc. cit. p. 410.

exemple, se dédouble en acide carbonique et acide pyrogallique :

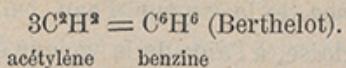


L'action de la chaleur sur un même corps est d'ailleurs variable avec la température à laquelle on le soumet. Si l'on fait passer des vapeurs d'alcool, qui se volatilise sans altération à 78°,4, à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, on le décompose en eau, oxyde de carbone, hydrogène, hydrogènes protocarbonné et bicarbonné, avec dépôt de carbone dans le tube, et formation de naphtaline (de Saulxure), de benzine et de phénol (Berthelot).

La nature des produits de décomposition d'une même substance, peut aussi varier avec la température, et tandis qu'au commencement de la distillation de la houille, le gaz obtenu pendant la première heure contient, pour 100 volumes, 13 d'hydrogène bicarboné, 82 d'hydrogène protocarboné et 5 d'un mélange d'oxyde de carbone, et d'azote, il renferme pendant la cinquième heure, alors que la chaleur de la cornue est portée à son maximum, toujours pour 100 volumes, 20 d'hydrogène protocarboné, 60 d'hydrogène, 10 d'oxyde de carbone et 10 d'azote.

L'hydrogène bicarboné disparait donc, à mesure que la température de l'appareil s'élève ; il se décompose en hydrogène protocarboné et en carbone libre, qui vient former sur la paroi, une couche de ce charbon dense employé dans la pile de Bunsen. Plus tard la décomposition paraît être totale, et porter aussi sur l'hydrogène protocarboné qui diminue, tandis qu'il se produit des quantités considérables d'hydrogène libre. L'observation a en outre démontré qu'au commencement de la distillation, il se forme beaucoup d'acetylène qui disparaît ensuite, probablement par suite d'un phénomène de condens-

sation moléculaire qui donne naissance à de la benzine :



On voit donc la nécessité de ne soumettre les corps qu'à des températures aussi basses que possible, et de ne faire agir la chaleur comme moyen de séparation immédiat, que sur ceux qui rentrent dans le premier des groupes indiqués plus haut, c'est-à-dire qui ne se décomposent pas à la pression normale. Mais on peut abaisser notablement le point de volatilisation, et par suite diminuer les risques d'une décomposition, en opérant la distillation dans le vide, comme l'a fait M. Schutzemberger pour ses produits de dédoublement des albuminoides. C'est ainsi que la glycérine qui ne peut être distillée à la pression normale sans se transformer partiellement en acroléine, subit impunément cette opération dans le vide. Il en est de même des huiles essentielles, de l'aniline, etc.

On sait que l'évaporation à l'air libre des extraits aqueux ou alcooliques de matières organiques s'accompagnent toujours d'une coloration de la substance, coloration qui est l'indice d'une altération produite par l'action combinée de la chaleur et de l'air, et qui ne se produit plus ou que très peu, quand on opère dans le vide.

Il n'y a pas en effet que la chaleur qui décompose les corps, quand on les chauffe. Il faut faire entrer encore en ligne de compte, et pour une part très grande, l'oxygène de l'air, dont l'action est elle-même favorisée par la chaleur. Aussi les substances, telles que la nicotine, la conicine, que l'on ne pourrait distiller à l'air libre, sans les altérer profondément, subissent-elles facilement cette opération dans une atmosphère de gaz inerte, acide carbonique, hydrogène ou azote, et mieux encore dans le vide, qui présente en outre l'avantage d'abaisser notablement le point d'ébullition.

On peut encore, dans certains cas, produire cet abaissement

et en même temps diminuer l'action de la chaleur, en chauffant le corps en présence de la vapeur d'eau. On prépare ainsi la glycérine dite anglaise, à l'aide de la vapeur d'eau surchauffée à 300° sur les corps gras, et on extrait les huiles essentielles en soumettant les plantes à l'action d'un courant de vapeur d'eau bouillante à 100°. Il se produit dans ces conditions un phénomène d'entraînement, qui est dû à la forte tension qu'acquiert la vapeur de ces substances en présence de la vapeur d'eau, à la température à laquelle on opère,

La volatilisation est donc un bon agent d'analyse immédiate et d'ailleurs des plus employés. On a extrait ainsi l'acide benzoïque du benjoin, par la *sublimation*. Mais cette propriété est surtout utilisée pour la séparation des corps liquides dans la méthode *des distillations fractionnées*.

Distillations fractionnées.

Quand on soumet à la distillation un mélange liquide homogène, il arrive le plus souvent que le liquide le plus volatile passe dans les premières parties et le liquide le moins volatile dans les dernières. Mais si le liquide le moins volatile est en petite quantité, il peut être entraîné en entier par le liquide plus volatile. Si nous supposons une bulle de vapeur émise par le liquide le plus volatile, saturée complètement de la vapeur de l'autre liquide, le rapport en poids des quantités de vapeurs mélangées est celui de leurs densités multiplié par les tensions de chaque vapeur. Il en résulte donc que les liquides à faibles tensions, mais à poids moléculaires notables, se mêlent en fortes proportions au liquide plus volatile et d'un poids moléculaire plus faible ; c'est ce qui rend si difficile la séparation des liquides organiques homologues pour lesquels la tension de vapeur est d'autant plus grande que le poids moléculaire est lui-même plus petit.

Le fait résulte d'ailleurs, nettement, d'expériences dues à

MM. Wanklin et Berthelot; mais l'observation démontre que la manière de calculer la composition des vapeurs mixtes, que nous venons d'indiquer ne s'applique exactement qu'aux liquides qui ne se dissolvent pas l'un dans l'autre; si elle était exacte pour les liquides solubles, les vapeurs d'alcool aqueux contiendraient de l'alcool à 87°5 — 88° centésimaux, et l'on ne pourrait dépasser cette concentration, tandis que l'on sait que la distillation peut donner de l'alcool beaucoup moins aqueux, et que le mélange inséparable par la simple distillation marque 93°,5 d'après M. Berthelot. Ces résultats de l'expérience montrent bien que la distillation fractionnée peut donner de bons résultats.

Cette méthode est basée sur ce que les liquides purs ont un point d'ébullition constant, tandis que le mélange de divers liquides commence à bouillir à une température qui s'élève ensuite graduellement, à mesure que les parties les plus volatiles passent à la distillation. On recueille les produits qui ont distillé entre des limites de température rapprochées, on les redistille séparément de la même façon, on réunit les liquides qui passent à la même température, et l'on distille encore ceux-ci de la même façon. On parvient ainsi à séparer les liquides presque purs les uns des autres; mais pour être employée avec succès, cette méthode exige que les liquides mélangés aient des points d'ébullition distants d'au moins 30 degrés, pour que la différence des tensions de leur vapeur soit assez notable.

On se sert dans cette opération d'appareils spéciaux que l'on intercale entre le vase qui renferme le liquide à distiller et le serpentin ou réfrigérant, et qui doivent réaliser autant que possible les conditions d'un véritable déphlegmateur; les meilleurs et les plus employés sont l'appareil à boules simples de M. Wurtz, et celui plus compliqué, mais qui remplit encore mieux les conditions, de MM. Lebel et Henninger (1).

(1) Schutzenberger, ch. génér., t. I, p. .

Tous deux portent à leur sommet un thermomètre qui plonge dans la vapeur, et donne exactement sa température au moment où elle va s'engager dans le réfrigérant. Ces appareils ont pour but d'analyser le mélange de vapeurs par le refroidissement, de façon à faire retomber les parties les moins volatiles dans le générateur, et à ne laisser arriver jusqu'au réfrigérant que les vapeurs les plus légères.

Nous avons vu précédemment que le rapport du poids des quantités de vapeurs qui sont contenues dans une bulle mixte est celui de leur densité multipliées par leur tension à la température à laquelle on les considère ; ce rapport pour deux liquides constants pris à des températures diverses, ne varie donc qu'avec les tensions. Or, il arrive souvent que le rapport de ces tensions à basse température est fort différent de celui qu'on observe à des températures élevées, ainsi qu'il ressort nettement du tableau suivant, relatif à l'alcool et à l'éther :

Températures.	Tension de l'alcool.	Tension de l'éther.	Rapport entre les tensions.
+ 34°,7	103 mm	760	0,103
0°	12,5	182	0,058
- 10°	6,4	113,5	0,056

Il en résulte donc que les vapeurs mixtes des deux liquides renferment d'autant moins d'alcool et d'autant plus d'éther que la température est plus basse, et que l'on a tout intérêt, pour les séparer par la distillation fractionnée, de diminuer la pression à laquelle le liquide en ébullition est soumis. De là, l'utilité de la *distillation dans le vide*, qui se fait dans des appareils ordinaires, mais hermétiquement clos et mis en communication avec une trompe.

Ce procédé présente une grande importance pour la séparation des liquides homologues dont les vapeurs mixtes renferment des quantités peu différentes de chacun d'eux, et pour les mélanges accidentels d'autres corps solubles, qui

se trouvant dans les mêmes conditions, possèdent un point d'ébullition, je ne dirai pas constant, mais cependant variable dans des limites peu étendues. Cet état d'équilibre dans lequel se trouvent leurs vapeurs, et qui fait qu'on ne peut les séparer par les procédés ordinaires, se trouvant rompu par la perturbation amenée dans le rapport de leur tension sous l'influence d'un abaissement de température, on doit encore les soumettre à la distillation fractionnée dans le vide.

Lorsque l'on diminue la pression ambiante, la force élastique d'un liquide diminue également, et par suite la température à laquelle on peut le volatiliser ; il y a donc encore dans la méthode qui nous occupe, un excellent moyen de soumettre impunément à la distillation des substances qui s'altèrent très près de leur point d'ébullition sous la pression normale ; — c'est pour la même raison que l'on doit procéder à l'évaporation dans le vide des solutions de substances qui s'altèrent sous l'influence de la chaleur, lorsqu'on opère à l'air libre.

Distillation après saturation fractionnée.

Pour compléter ce qui a trait à l'emploi de la chaleur dans l'analyse immédiate, nous devons placer à la suite de la méthode des distillations fractionnées, un procédé imaginé par Liebig pour découvrir dans un mélange d'acide valérique et butyrique la présence de petites quantités de l'un ou de l'autre acide, ou pour extraire ces acides d'un mélange, et qui peut être appliqué à la plupart des liquides acides et volatils, ainsi qu'à la séparation des alcaloïdes volatils.

On sature par la potasse ou la soude une partie du mélange des deux acides A et A⁴ ; on ajoute le reste à la partie neutralisée, et l'on distille le tout. Deux cas peuvent se présenter ; supposons que A soit plus volatile que A⁴ ; si la quantité de A⁴ dans le mélange est plus grande que celle qui peut être neutralisée par l'alcali ajouté, le résidu de la distillation est formé du

sel de A⁴ pur. Si la quantité de A⁴ est plus petite que cette proportion, le résidu renferme, outre le sel de A⁴, un peu de sel de A, mais l'acide distillé est formé de A pur. Une seule opération fournit donc l'un des acides purs.

En renouvelant un certain nombre de fois l'opération, soit sur le mélange d'acides passés à la distillation, soit sur celui qu'on a retiré du résidu salin mixte, on arrive fatalement à une séparation complète.

Dans ce procédé, c'est l'acide le moins volatil qui déplace l'acide le plus volatil. Il peut y avoir cependant quelques exceptions à cette règle. Un mélange d'acide acétique et d'acide butyrique ou valérique, saturé partiellement et soumis à la distillation, perd ses acides les moins volatils, tandis que l'acide acétique, quoique le plus volatil, reste à l'état de diacétate non décomposé par l'acide le plus fixe.

La méthode précédente peut être appliquée à la séparation des alcaloïdes volatils ; seulement dans le cas particulier, la saturation partielle se fera avec un acide fixe.

VI. — EMPLOI DES DISSOLVANTS NEUTRES.

Dissolvants en général.

On désigne d'une manière générale sous le nom de dissolvant tout liquide capable de faire passer le corps qu'on y plonge de l'état solide à l'état liquide, par suite d'une désagrégation moléculaire provoquée par l'affinité des deux corps mis en présence, cette affinité pouvant être d'ordre physique (dissolution vraie) ou de nature chimique (dissolution avec modification dans les propriétés chimiques).

Il est intéressant de faire précéder le mode d'emploi des dissolvants de l'étude de leur action sur les corps solides, et pour cela, il suffit d'examiner le produit de l'évaporation de la dissolution obtenue. On est ainsi conduit à distinguer trois cas différents.

1^o Le corps dissous est régénéré avec tous ses caractères physiques et chimiques ; tel est le cas du nitre ou du sel en présence de l'eau ;

2^o L'évaporation donne un corps qui n'a subi que des modifications physiques ; en reprenant la forme solide, il retient une partie du dissolvant, qu'il peut d'ailleurs perdre par des moyens physiques, chaleur, déssication dans le vide, etc.... Ainsi le sulfate de cuivre anhydre et blanc SO_4Cu dissous dans l'eau, donne par évaporation des cristaux bleus de sulfate hydraté $\text{SO}_4\text{Cu}, 5\text{H}_2\text{O}$;

3^o Le corps a subi à la fois des modifications physiques et des modifications chimiques, par suite de son union avec une partie du dissolvant dont il ne peut plus être séparé que par une action chimique. Ainsi une solution chlorhydrique de morphine donne du chlorhydrate de morphine.

D'après le but que nous nous sommes proposé en définissant l'analyse immédiate, nous devons obtenir les corps tels qu'ils préexistent dans la substance étudiée. Il est donc important de ne recourir qu'à des dissolvants qui n'altèrent pas les espèces que l'on veut obtenir, c'est-à-dire de préférence à ceux dont l'action rentre dans les deux premiers cas examinés précédemment. Et si l'on ne peut pas toujours dire d'une manière absolue que tel dissolvant doit être exclusivement employé et tel autre proscriit, il est cependant possible de donner quelques règles générales sur leur emploi. Pour arriver à ce résultat, nous passerons successivement en revue l'action des dissolvants neutres, des dissolvants salins et enfin des dissolvants acides ou alcalins.

DISSOLVANTS NEUTRES.

Les dissolvants neutres au tournesol employés le plus souvent sont : l'eau, l'alcool et l'éther. On se sert encore, dans cer-

tains cas, du sulfure de carbone, des hydrocarbures légers du pétrole, de la benzine, du chloroforme, de l'alcool amylique, enfin de certaines solutions salines. Nous laisserons provisoirement ces dernières de côté.

Le mode d'emploi des dissolvants neutres varie suivant que les substances sur lesquelles on les fait agir sont liquides ou solides.

Si la *substance* est *liquide*, on l'agit avec le dissolvant dans un entonnoir à robinet, et on l'abandonne au repos. Les deux liquides se superposent par ordre de densité; on sépare par décantation, et l'on continue l'épuisement par de nouvelles quantités de réactif, jusqu'à ce qu'une partie du dissolvant, évaporée ou traitée d'une façon convenable, ne manifeste plus la présence d'un corps tenu en solution.

Quand le produit à analyser est *solide*, ou plus ou moins sec, on a un grand avantage à le soumettre à l'action des dissolvants, dans des appareils connus sous le nom de digesteurs distillatoires (1), tels que celui de M. Chevreul, qui permet d'opérer, sous une pression connue, ou celui de Payen, modifié par Kopp et tout récemment par M. Barbier (2), ou dans un appareil à déplacement analogue à celui de MM. Robiquet et Boutron, qui est figuré dans tous les livres, pour l'extraction du tanin, et dont on peut activer le fonctionnement en mettant le récipient inférieur en communication avec une trompe. Tous permettent de faire passer plusieurs fois le liquide employé sur la substance solide; les premiers sont préférables quand on ne redoute pas l'action de la chaleur, et donnent un épuisement complet, à l'aide du minimum de dissolvant. En outre, l'air extérieur ne pénétrant pas dans le digesteur, on peut éléver un peu la température sans crainte d'altération des matières sous l'action de l'oxygène.

(1) Pelouze et Frémy, tr. de chimie, 3^e édit., t. VI, p. 8.

(2) Compt. r. des trav. de la soc. de ph. de Meurthe-et-Moselle.

Nous allons étudier spécialement l'action des dissolvants neutres les plus usités : l'eau, l'alcool et l'éther.

Eau.

L'eau peut être employée à chaud ou à froid.

Eau froide. — Le contact de l'eau à la température ordinaire peut déterminer des phénomènes bien différents suivant la nature des corps sur lesquels on la fait agir.

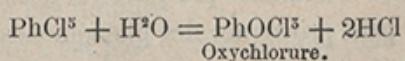
1° Il se produit une simple hydratation sans dissolution, et le corps éprouve souvent une modification physique : — L'argile, la gélatine, l'osseine, la lécithine ; la première devient plastique et les trois dernières se gonflent notablement.

2° Le corps se dissout sans altération : — Chlorure de sodium, nitre.

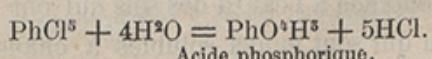
3° Le corps se dissout avec modification dans ses propriétés physiques et fixe de l'eau de cristallisation. Cette action est accompagnée d'un certain dégagement de chaleur qui tend à compenser plus ou moins le refroidissement dû au premier phénomène de dissolution, et manifestée par la forme cristalline que prend le corps après l'évaporation de l'eau : Sulfate de soude anhydre, alun calciné, etc... .

Cette réintégration de l'eau de cristallisation peut être manifestée déjà dans la solution par un changement de couleur ; les sels anhydres, sulfates de cuivre et de fer qui sont blancs, de nickel qui est jaunâtre, se dissolvent en colorant l'eau, le premier en bleu, les deux autres en vert.

4° Le corps se dissout avec décomposition partielle ou totale, lente ou rapide ; ainsi le perchlorure de phosphore se transforme, suivant la proportion d'eau, soit en oxychlorure, soit en acide phosphorique; avec production d'acide chlorhydrique.



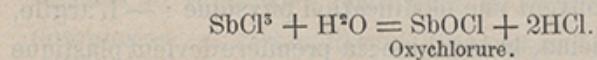
Oxychlorure.



Acide phosphorique.

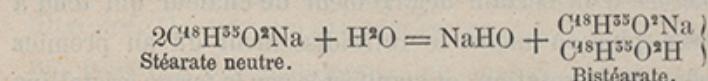
Les éthers en solution aqueuse et déjà au contact de l'air humide, se dédoublent peu à peu, mais partiellement par suite d'un effet de recombinaison inverse, en leurs éléments acide et alcool (Altération du bouquet des vins.)

L'action de l'eau sur un même corps varie d'ailleurs avec la concentration ; un corps peut se dissoudre dans une petite quantité d'eau et se décomposer au contact d'un excès, par exemple le chlorure d'antimoine qui se dédouble en oxychlorure blanc insoluble et acide chlorhydrique.



D'autrefois le précipité d'abord formé par un léger excès, se redissout dans un très grand excès : azotate de bismuth.

De même une solution concentrée de savons alcalins est décomposée, par un excès d'eau, en soude libre et un mélange de sels acides qui se précipitent (Théorie de savonnage).



Dans certains cas la décomposition, quoique réelle, ne se manifeste pas d'une façon immédiate par des modifications physiques, mais par des réactions chimiques ; c'est le cas par exemple des borates alcalins, dont la solution concentrée se comporte comme un véritable borate, tandis que la solution étendue se conduit comme une solution d'acide borique et de soude libres tous deux.

Eau chaude. — L'eau chaude agit le plus souvent comme l'eau froide, mais avec plus d'intensité et de rapidité dans les effets ; les dissolutions se font plus vite et sont plus concentrées, aussi peuvent-elles cristalliser par le refroidissement.

L'eau chaude peut provoquer des phénomènes spéciaux d'insolubilité momentanée à l'égard des sels qui ont un maximum de solubilité ou qui sont moins solubles à chaud qu'à froid :

une solution de sulfate de soude saturée à 33°, et chauffée à 100°, laisse déposer une partie du sel à l'état anhydre ; les solutions froides de sulfate, saccharate, citrate, aconitate, butyrate de calcium, sont plus ou moins complètement précipitées par l'ébullition prolongée; les précipités se redissolvent en général par le refroidissement des liquides.

L'eau chaude peut encore provoquer des transformations chimiques qui ne se produisent pas à froid. Ainsi, le traitement de beaucoup de végétaux par l'eau bouillante provoque une transformation de la pectine en acide pectosique gélatineux, sous l'influence de la pectase (Frémy) ; de même les solutions aqueuses d'albumine se coagulent sous l'action de la chaleur. Dans ces deux derniers cas la transformation est définitive.

Nous venons d'étudier l'action de l'eau sur la substance soumise directement à son action ; quelle est-elle quand la substance est primitivement en solution dans un autre liquide ? L'action varie suivant que ce dernier est soluble ou insoluble dans l'eau.

1° S'il est soluble, l'addition de l'eau ne produit rien quand la substance considérée est également soluble dans l'eau : une solution alcoolique de lévulose n'est pas précipitée par l'eau ; la substance se précipite au contraire, si elle est insoluble, à condition que la quantité d'eau ajoutée soit suffisante pour neutraliser l'affinité du premier dissolvant ; ainsi une solution alcoolique d'essence ou de résine est précipitée par l'eau.

2° Si le premier dissolvant est insoluble dans l'eau, les deux liquides se superposent simplement par ordre de densité et il se produit, surtout après agitation, un partage de la substance entre les deux dissolvants, partage qui dépend d'une part de son coefficient de solubilité dans chacun d'eux, d'autre part de la quantité de ces liquides.

Le rôle de l'eau n'est pas épuisé quand elle a dissout les corps. On peut encore mettre à profit la différence de solubilité

des diverses substances dans l'eau pour les séparer, et pour cela on peut recourir soit à deux méthodes inverses l'une de l'autre, la *cristallisation* et la *dissolution fractionnée* soit à la *dialyse*, qui d'ailleurs sont d'une application générale, quelle que soit la nature du dissolvant.

Cristallisation fractionnée.

La cristallisation d'un corps en solution peut être obtenue par évaporation rapide du dissolvant au bain-marie, par évaporation lente au contact de l'air, enfin par refroidissement plus ou moins intense de la solution saturée.

Suivant les circonstances, il y a avantage à employer l'un ou l'autre procédé ; mais le plus fréquemment suivi est celui de l'*évaporation* ; on sépare les cristaux à mesure qu'ils se produisent. Les matières les moins solubles cristallisent les premières et les plus solubles en dernier lieu ; mais on n'obtient jamais du premier coup des cristaux bien purs, et il faut recommencer plusieurs fois l'opération sur chaque partie ainsi séparée pour arriver à des substances pures. Il ne faut pas négliger d'examiner chaque fois les différents dépôts cristallisés, au microscope ou à la loupe, pour s'assurer de leur pureté. L'aspect homogène ou non de la matière apprend souvent bien plus sous ce rapport que l'analyse chimique.

C'est par des cristallisations répétées en présence de l'eau que M. Chevreul (1) a pu séparer les acides margarique et oléique contenus à l'état de sels alcalins dans le produit de la saponification des graisses. Il a indiqué en outre, les difficultés du procédé, difficultés dues à l'affinité réciproque qu'ont les substances mélangées l'une pour l'autre.

Quand on opère sur une certaine quantité de matières, il y a avantage, pour obtenir un produit plus pur, à recourir à la *cristallisation brouillée* ou *en farine* qui, donnant des cristaux

(1) Chevreul, loc. cit., p. 200.

très petits, diminue par cela même la quantité d'eau d'interposition et par suite de substances étrangères retenues. Ce procédé est fréquemment employé dans les laboratoires pour la purification des sels.

Nous avons dit qu'un *refroidissement* suffisamment intense peut amener la cristallisation de corps en solution. On recourt le plus souvent à l'action simultanée de l'évaporation et du froid, c'est-à-dire qu'après avoir évaporé la solution jusqu'à saturation, on la laisse ensuite refroidir.

Mais on peut se servir exclusivement du froid et de bien des manières. Dans les pays du Nord, on concentre l'eau de mer par la congélation ; on sépare ainsi un bloc de glace d'un liquide enrichi en substances salines. On peut arriver au même résultat, dans les laboratoires et dans l'industrie, à l'aide des machines Carré ; ainsi l'on peut obtenir assez facilement les matières extractives de l'urine, qui restent en solution dans les eaux mères, produites par la congélation de ce liquide.

Le plus souvent c'est la substance cristalline qui, sous l'influence du froid, tend à se déposer au sein du dissolvant ; et il peut alors se produire, entre les matières qui sont en présence, des phénomènes de double décomposition qui dénaturent complètement le mélange, en donnant naissance à des composés qui n'existaient pas primitivement. Nous en trouvons un bel exemple dans la découverte suivante de M. Balard, appliquée aujourd'hui par l'industrie à l'extraction du sulfate de soude des eaux mères des marais salants. Ces eaux mères renferment, outre un excès de chlorure de sodium, du sulfate de magnésium et des sels de potassium. En les exposant à une basse température, on voit se déposer du sulfate de soude qui se forme par double décomposition entre le sel marin et le sulfate de magnésie.

Nous avons vu d'ailleurs que le stéarate neutre de potassium soluble dans une assez grande quantité d'eau à chaud, se dédouble par le refroidissement en soude et bistéarate.

On peut aider l'action du froid par l'addition ménagée d'un réactif de précipitation, pour obtenir de beaux cristaux : une solution aqueuse d'inosite traitée par une quantité d'alcool suffisante pour donner un commencement de précipité, puis chauffée jusqu'à redissolution complète et abandonnée au froid, laisse déposer de belles lamelles rhomboïdales d'inosite.

Liebig s'est servi d'un procédé analogue pour retirer la créatine de l'extrait de viande.

Dans ces derniers temps, on a mis à profit le phénomène de la *sursaturation* pour l'analyse immédiate de mélange cristallisés. M. Gernez (1) a réussi à séparer les cristaux de tartrate droits et gauches dont le mélange constitue le racémate double de sodium et d'ammonium, en introduisant, dans une dissolution sur-saturée de ce dernier, un cristal droit de tartrate double. Ce cristal a déterminé immédiatement la séparation de tout le tartrate droit du mélange ; la partie restée liquide, traitée à son tour par un cristal gauche, a laissé cristalliser tout le tartrate gauche qui provenait du racémate.

Dissolution fractionnée.

La dissolution fractionnée consiste dans l'emploi successif de quantités d'un même liquide dont chacune est insuffisante pour dissoudre la totalité du mélange soumis à son action. Les substances les plus solubles se trouvent dans les premières solutions, et les moins solubles dans les dernières. On évapore ces premiers produits, et l'on soumet le résidu à de nouveaux traitements semblables.

M. Chevreul (2) a réussi de cette façon à séparer les acides volatils caproïque, caprique et butyrique, extraits du beurre. La solution alcoolique du mélange, traitée par l'acétate de baryum, a donné un précipité de savon barytique qu'il a repris par des

(1) Compte-rendu, t. 73, LXIII, p. 843.

(2) Chevreul, loc. cit. p. 215.

quantités fractionnées d'eau, pour les séparer en utilisant leur différence de solubilité, le butyrate étant très-soluble, le caproate exigeant 12 parties d'eau, et le caprate étant presque insoluble.

De même que la cristallisation fractionnée, la méthode de dissolution fractionnée est encore longue et pénible, par suite de l'affinité réciproque des substances mélangées, qu'il est extrêmement difficile de séparer à l'état de pureté absolue.

Dialyse.

Nous ne referons pas ici l'historique de la dialyse. Rappelons seulement qu'elle est basée sur la propriété des substances cristalloïdes en solutions quelconques, aqueuses, alcooliques ou éthérées, de traverser les membranes animales, tandis que les matières colloïdes ne les traversent que très-difficilement. La dialyse peut donc être appliquée immédiatement à l'analyse des extraits aqueux ; elle a reçu entre les mains de son auteur M. Graham des applications importantes, soit pour la séparation des poisons, soit pour la préparation de certains colloïdes à l'état de pureté. D'une façon générale, le dissolvant pur se trouvant dans le vase extérieur et la dissolution dans ce même dissolvant dans le vase interne, les substances cristalloïdes passent dans le liquide extérieur, tandis que les substances amorphes restent dans le vase interne.

Ce procédé a servi à M. Graham pour séparer l'acide arsénieux, l'émétique, la strychimie, la digitalme, des matières organiques qui entravent la plus part des analyses ; et pour préparer de l'albumine exempte de sels, à M. Henninger pour préparer ses diverses peptones, etc... Son emploi a rendu aussi de grands services à l'industrie (préparation du fer Bravais, fabrication des sucres).

Il peut se produire malheureusement, pendant l'opération, des

phénomènes de dissociation qui doivent être attribués à l'état d'équilibre instable dans lequel se trouvent certains sels en présence de l'eau. Ainsi le sulfate de potassium se sépare du sulfate d'aluminium dans la dialyse de l'alun, l'acide chlorhydrique de l'alumine dans la dialyse du chlorure d'aluminium, la soude de l'acide bosique dans la dialyse du borate de soude.

Alcool.

L'alcool peut être employé à froid ou à chaud. Les phénomènes qui se produisent sont les mêmes dans les deux cas ; seulement l'action est considérablement accélérée par la chaleur, et les solutions obtenues, plus concentrées, peuvent servir à la séparation par voie de cristallisation. L'action de l'alcool varie suivant les circonstances :

1° Il agit comme simple dissolvant à certains degrés de concentration sans altérer les corps.

Il dissout parmi les corps inorganiques, des métalloïdes : l'iode, le brome, le phosphore en très-faibles quantités ; — des acides, tous ceux qui sont solubles dans l'eau ; — des oxydes, la potasse et la soude ; — des sels métalliques, tous ceux qui sont déliquescents, sauf le carbonate de potassium, et aucun de ceux qui sont insolubles dans l'eau, sauf l'iodure mercurique, d'ailleurs un peu soluble dans l'eau ; — enfin d'une façon générale ceux dont la désinence est *ure* et non *ate*. Cependant le sulfate ferrique et le sulfate de chrome vert s'y dissolvent.

Parmi les corps organiques, l'alcool dissout les acides solubles dans l'eau ; — les acides gras, margarine, oléique, etc., à la température de l'ébullition, — un grand nombre de substances résineuses ; — la plupart des autres alcools, les aldéhydes, et en général les matières riches en carbone et hydrogène ; cependant les glycérides, huiles, graisses, y sont très-peu solubles, sauf l'huile de ricin ; — la plupart des alcaloïdes à froid ou à chaud. Les composés neutres désignés sous le nom

d'hydrates de carbone : sucre, gomme, amidon, etc., sont ou insolubles ou peu solubles dans l'alcool.

2^o L'alcool dissout les corps en se combinant avec eux ; — par exemple le chlorure de calcium, avec lequel il forme une combinaison qui ne se détruit qu'à une température élevée en donnant de l'hydrogène bicarboné ; — le potassium et le sodium qui forment des éthylates de la forme C²H⁵OK. — Il ne faut pas oublier les acides qui peuvent le transformer en éthers composés.

3^o Il déshydrate les corps sans les dissoudre : — déshydration de la fibine, -- décoloration partielle du sulfate de cuivre bleu pulvérisé.

On peut sans doute rattacher à une action du même genre les phénomènes présentés par l'albumine de l'œuf qui, précipitée par l'alcool, se redissout dans l'eau si le contact n'a pas été trop prolongé, sans quoi elle devient insoluble.

L'alcool peut encore réagir sur la dissolution de certains principes dans d'autres dissolvants ; et comme pour l'eau, nous devons distinguer deux cas.

1^o Les deux liquides sont solubles l'un dans l'autre. La substance dissoute dans le premier n'est précipitée que si elle est insoluble dans le second : l'inosite, le glycogène, les fermentes solubles, ptyaline, pepsine, etc., sont précipités de leurs solutions aqueuses par un excès d'alcool.

2^o Les deux dissolvants sont insolubles l'un dans l'autre. Ils se séparent encore en se partageant la substance dissoute d'après les règles déjà indiquées pour l'eau : — en agitant avec de l'alcool l'huile d'olive qui a enlevé à de l'eau souillée par des infiltrations goudronneuses les hydrocarbures qu'elle renfermait, et abandonnant au repos, l'alcool vient surnager après s'être emparé de la majeure partie des hydrocarbures.

L'alcool présente sur l'eau cet avantage que l'extraction des principes ou inversement, l'évaporation de leurs solutions,

peut être effectuée à plus basse température, ce qui diminue considérablement les chances d'altération.

L'insolubilité absolue dans l'alcool de certains corps solubles dans l'eau permet de recourir souvent à l'usage du premier pour la purification des sels. C'est ainsi qu'autrefois, alors qu'on ne connaissait pas le procédé de préparation de l'iodate de potassium par le chlorate de potassium et l'iode, découvert par Millon, on traitait par l'alcool fort le mélange d'iodure et d'iodate obtenu en faisant réagir l'iode sur une solution de potasse dans des conditions convenables ; l'iodure entrait en dissolution, tandis que l'iodate était complètement précipité.

Il y a d'ailleurs souvent, dans le mode d'action de l'alcool et de l'eau comme moyens de purification des sels, une différence complète : dans la purification du chlorate de potassium par cristallisation dans l'eau, on recueille le produit qui se dépose par suite de sa faible solubilité à froid, c'est-à-dire le chlorate, tandis que les eaux mères retiennent les impuretés.

Dans l'emploi de l'alcool pour la purification des iodures et bromures de potassium au contraire, ce sont les impuretés, carbonates, sulfates et surtout iodates ou bromates qui sont précipitées, la substance que l'on veut obtenir par l'iodure ou bromure restant en solution.

Nous avons dit ailleurs, page 30, que la méthode des dissolutions et des cristallisations fractionnées n'est point spéciale au cas où l'on emploie l'eau, mais peut être encore appliquée à l'aide de l'alcool. M. Chevreul (1) en soumettant à un refroidissement intense les solutions alcooliques d'acide oléique, mélangées d'acide stéarique et margarique, a réussi à éliminer presque complètement ces derniers et à obtenir une solution d'acide oléique à peu près pure. Il a pu également séparer en plusieurs groupes, les corps gras du beurre, en abandonnant au froid la solution alcoolique du mélange fait à chaud.

(1) Chevreul, loc. cit. p. 277.

Ether.

L'éther est un dissolvant fréquemment employé, qui donne lieu encore à moins de phénomènes accessoires que l'alcool ; cependant la solution éthérée chaude de bistéarate de potassium se dédouble par le refroidissement en stéarate neutre qui cristallise et acide stéarique qui reste dissout.

L'action dissolvante de l'éther peut d'ailleurs varier avec l'état physique du corps sur lequel on le fait agir : tandis que la lécithine sèche s'y dissout parfaitement, la lécithine gonflée par l'eau s'y refuse complètement.

L'éther dissout principalement l'iode, le brôme, un grand nombre de chlorures, bromures et iodures et parmi les corps organiques, outre la plupart de ceux qui dissout l'alcool, tels que résines et essences, etc., il dissout aussi les huiles et graines.

L'éther peut encore en agissant sur les solutions obtenues avec d'autres dissolvants, provoquer des phénomènes différents, suivant qu'il est soluble ou insoluble dans ces derniers :

1° S'il est soluble, la substance dissoute ne sera précipitée que si elle-même est insoluble dans l'éther : tandis que l'éther ne précipite pas une solution alcoolique d'huile essentielle, il précipite complètement la petite quantité d'inosite qui est restée en solution alcoolique après la précipitation de la solution aqueuse par l'alcool ; — l'extrait alcoolique de la bile décolorée par le noir animal, additionné d'éther, donne un précipité de sels biliaires qui cristallisent sous l'action du froid, tandis que les corps gras, la cholestérine et la lécithine restent en solution.

2° S'il est insoluble, il se produit encore un partage de la matière dissoute entre les deux liquides proportionnellement à son affinité pour chacun d'eux et à leurs quantités relatives : c'est sur cette propriété que M. Richet (1) s'est basé pour établir son *coefficient de partage*, qui lui a permis de démontrer d'une

¹ Richet, suc gastrique, Paris, 1878.

façon péremptoire, la présence de l'acide chlorhydrique libre dans le suc gastrique.

L'emploi des autres liquides, neutres, que nous avons indiqués, sulfure de carbone, chloroforme, pétrole, etc., est bien plus restreint que celui de l'eau, de l'alcool et de l'éther, et leur action générale est celle de simples dissolvants. Nous n'en dirons donc rien de spécial.

Mode d'emploi successif des dissolvants neutres.

Il n'est pas indifférent de faire agir les divers dissolvants neutres dans un ordre quelconque sur un mélange; et si l'on voulait établir une règle générale à ce sujet, on pourrait dire qu'il convient d'employer d'abord ceux qui dissolvent le moins de principes; mais cette règle suppose une connaissance au moins approximative de la composition des corps sur lesquels on opère. Gerhardt a recommandé l'ordre suivant, éther, alcool, eau, qui remplit le plus souvent les meilleures conditions pour une analyse immédiate organique. Mais il est évident que sans s'assujettir à une marche constante, le chimiste doit faire varier ses procédés avec les circonstances. Prenons un exemple.

Nous avons vu qu'après la précipitation de la solution alcoolique de bile par l'éther, (p. 37), on obtenait un liquide alcoolico-théré, contenant, entre autres choses, de la cholestérine, de la lécithine et des corps gras. Ce liquide est évaporé à siccité, repris par un peu d'eau pour gonfler la lécithine, puis par l'éther qui ne dissout que la cholestérine et les corps gras. La solution éthérée, évaporée, laisse un résidu qu'on fait bouillir avec la potasse.⁽⁴⁾ Les corps gras se saponifient et se transforment en savon alcalins et glycérine. Le produit évaporé, repris par l'éther, ne lui cède plus que de la cholestérine et de la glycé-

¹ Nous sommes obligés, ici, d'anticiper un peu sur les procédés chimiques de l'analyse immédiate.

rine. On arrive donc, par l'emploi alternatif des mêmes dissolvants, mais dans des conditions variables, à séparer ces trois principes : cholestérol, lécithine, et graisse, que l'éther avait retiré simultanément de la bile.

D'ailleurs quelque soit l'ordre que l'on ait adopté, chaque dissolvant entraînant ordinairement plusieurs substances à la fois, on peut évaporer chaque solution partielle et faire réagir sur le résidu les autres dissolvants. On arrive ainsi à un fractionnement déjà plus complet, mais non encore définitif, et chaque dissolution est traitée, soit par la cristallisation, soit par la dissolution fractionnée.

On conçoit que si l'on avait commencé l'extraction par le liquide qui dissout le plus de substances, on pourrait essayer de faire réagir sur chaque dissolution, les autres dissolvants, mais cette fois comme agent de précipitation. C'est ainsi qu'après avoir épousé en premier lieu la bile desséchée par l'alcool qui dissout les sels biliaires, la cholestérol, les graisses, on peut ajouter à la solution alcoolique un excès d'éther qui ne précipite que les premiers.

Solutions salines.

Les solutions salines peuvent encore, quoique plus rarement que les liquides que nous avons examinés, jusqu'à présent, être utilisées dans l'analyse immédiate. On ne doit recourir, en effet, qu'avec réserve à leur usage, à cause des phénomènes de double décomposition qu'ils peuvent provoquer ; mais employés dans des conditions convenables, ils rendent les plus grands services.

De même que pour l'eau, l'alcool, l'éther, on utilise tantôt leur action dissolvante, tantôt leur action de précipitation. Nous allons en citer quelques exemples :

1^o *Action dissolvante.* — Extraction de la myosine du tissu musculaire à l'aide d'une dissolution de chlorure de sodium

au 0,1 (Kühne). Préparation de la plasmine dont on évite la coagulation, en recueillant le sang, au sortir de la veine, dans une dissolution de sulfate de soude au 0,1 (Denis).

2^e Action de précipitation. — Précipitation de la solution salée de myosine par le sel marin en poudre (Kühne); précipitation de la solution de plasmine dans le sulfate de soude par le sel marin en poupre; précipitation de la solution aqueuse de savon par le même réactif; précipitation des matières résineuses des extraits aqueux provenant de plantes qui contiennent des alcaloïdes par l'addition de sels neutres, chlorure de sodium ou autres (Robinet) (1); déshydration de l'alcool et des éthers par le carbonate de potasse, le chlorure de calcium, etc...; séparation d'alcool propylique en solution dans l'eau alcoolisée par addition de sel marin (Wurtz).

§ II. — Procédés basés sur des actions chimiques.

Les procédés que nous avons encore à étudier s'écartent du but indiqué par la définition de l'analyse immédiate. Ils reposent, en effet, sur l'emploi de réactifs qui dissolvent ou précipitent les principes immédiats toujours modifiés, mais heureusement d'une façon facile à prévoir d'après la nature du réactif. Nous ne pouvons les laisser de côté aujourd'hui, surtout qu'on les applique fréquemment dans l'analyse des tissus et des humeurs; d'ailleurs, c'est encore un moyen, un peu indirect, il est vrai, de résoudre le problème qui nous est posé.

I. — DISSOLVANTS ACIDES ET ALCALINS.

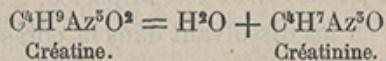
L'analyse minérale fait un usage des plus fréquents de dissolvants acides ou alcalins plus ou moins concentrés par suite de la résistance à la décomposition qu'offrent d'ordinaire les

¹ *Journal de pharmacie* (1), t. II, p. 365.

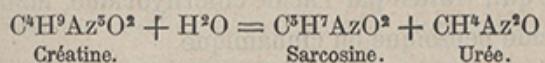
numéros oh corriohs oh corriforah sur b édat à officinane

composés sur lesquels on les fait agir ; ils doivent être, au contraire, employés avec circonscription dans l'analyse organique, parce qu'ils peuvent provoquer l'altération rapide de certains principes immédiats, surtout les alcalis, dont la présence favorise l'action oxydante de l'air.

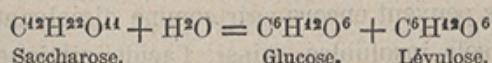
Sous l'influence de ces réactifs, il se produit, en effet, très souvent des phénomènes de déshydratation ou de dédoublement, tandis que l'ébullition avec les acides déhydrate la créatine et la transforme en créatinine,



les alcalis la dédoublent en sarcosine et en urée.



L'action prolongée des acides étendus sur le sucre de canne, à chaud, le dédouble en glucose et lévulose.



Il est vrai que dans certains cas ces phénomènes de décomposition après hydratation, appliquée d'une façon judicieuse, ont été des plus utiles à la détermination de la composition de substances complexes, qu'il eut été excessivement difficile, sinon impossible, d'analyser directement avec les seuls dissolvants neutres : l'étude des produits du dédoublement de la saponification des corps gras sous l'influence des alcalis, a permis, en effet, à M. Chevreul, d'en établir la composition, et de démontrer qu'ils sont des mélanges, en proportions variables, de différents éthers de la glycérine.

Lorsqu'il s'agit d'isoler des acides ou des bases salifiables, on peut employer des dissolvants jouissants de propriétés anta-

gonistes, à condition qu'on en diminue l'énergie en les étendant suffisamment d'eau. La science contient un grand nombre d'exemples d'application de cette méthode. Pelletier et Caventou ont les premiers réussi à extraire des écorces de quinquina, à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique, la quinine et la cinchonine qu'ils précipitaient ensuite par une base salifiable. Ce procédé est encore employé aujourd'hui pour l'extraction des alcalis organiques peu solubles dans l'eau, facilement solubles, au contraire, dans une eau acidulée.

M. Chevreul a pu extraire, de l'adiporice, les acides margarine et oléique, en les dissolvant dans la potasse.

L'ébullition des baumes avec un lait de chaux donne des résinates calciques insolubles et une solution de benzoate ou de cinnamate qui, traitée par l'acide chlorhydrique, donne un précipité d'acide benzoïque ou cinnamique.

L'ébullition du guano avec la potasse étendue en extrait l'acide urique, dont on décompose ensuite le sel de potassium par l'acide chlorhydrique.

Les acides peuvent encore agir comme dissolvants à l'égard de certains sels insolubles. Ainsi, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique étendus dissolvent les phosphates et oxalates alcalino-terreux qui existent dans un certain nombre de plantes, et dans beaucoup de calculs urinaires.

De même que les liquides neutres, les acides et les bases dissolvent ordinairement à la fois un certain nombre de principes que l'on peut séparer par divers procédés. On peut essayer de leur substituer des agents de même nature, mais de pouvoirs dissolvants différents. Ainsi on peut séparer les phosphates et oxalates retirés d'un calcul urinaire par l'acide chlorhydrique, en ajoutant à la solution de l'acétate de sodium qui, en réagissant sur l'acide minéral, donne naissance à un chlorure et à de l'acide acétique libre, qui maintient le phosphate en solution, mais précipite les oxalates. De même en chimie minérale, la solution potassique d'oxyde de zinc et d'alumine, traitée par le

chlorure d'ammonium, fait place à une solution ammoniacale qui retient l'oxyde de zinc, mais précipite l'alumine.

On peut encore épuiser les solutions acides ou alcalines par les différents dissolvants neutres, de façon à arriver à une séparation plus complète. Nous ne pouvons mieux choisir, comme exemple, que le procédé imaginé par Dragenförf pour l'extraction et la séparation des alcaloïdes, dans les recherches médico-légales. Après avoir épuisé les matières suspectes par l'alcool additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique, il reprend le résidu de l'évaporation de la solution alcoolique par l'eau, et traite cette solution aqueuse acide, successivement, par les dissolvants neutres suivants : essence de pétrole, benzine, chloroforme, qui entraînent chacun un certain nombre de principes étrangers et d'alcaloïdes à l'état de sels ; puis il alcalinise légèrement la solution par l'ammoniaque, et l'épuise de nouveau par les mêmes réactifs et enfin par l'alcool amylique. En utilisant ainsi l'action variable de ces liquides sur les divers alcaloïdes, suivant que ces derniers sont à l'état libre ou à l'état de sels, il obtient, par l'évaporation des sept solutions, autant d'extraits entre lesquels se sont partagés assez nettement les alcaloïdes recherchés. C'est là évidemment un procédé bien compliqué et encore imparfait, mais c'est le meilleur que la science possède pour le cas particulier.

II. — RÉACTIFS DE PRÉCIPITATION.

Nous avons deux cas à considérer dans le mode d'emploi de ces agents :

1° Un liquide neutre tient en dissolution plusieurs espèces chimiques, dont les unes exigent pour leur dissolution d'être combinées à un acide ou à un alcali d'ailleurs contenu dans ce liquide, tandis que les autres restent encore en solution après le déplacement de l'acide ou de l'alcali par un agent chimique de même nature. On peut, en opérant ce déplacement obtenir

la précipitation des premières espèces chimiques qui sont insolubles dans les conditions nouvelles où elles se trouvent placées.

On peut ainsi, dans les extraits végétaux, séparer des acides auxquels ils sont unis, et précipiter, au moyen de l'ammoniaque ou de la magnésie, la plupart des alcalis végétaux ; — au contraire, dans la solution saline d'acides insolubles dans le dissolvant employé, on peut précipiter l'acide par l'addition d'un autre acide ; par exemple l'acide chlorhydrique ajouté à la bile précipite les acides biliaires.

Dans quelques cas où l'on peut admettre à la rigueur une véritable dissolution, la neutralisation du dissolvant amène la précipitation pure et simple du corps dissout : L'addition d'ammoniaque à la solution chlorhydrique de phosphates ou oxalates alcalino-terreux, précipite ces derniers sans altération.

Quelquefois cependant, il peut se former une combinaison du réactif précipitant avec le corps dissout ; ainsi, dans la réaction précédente, le phosphate de magnésie est reprécipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

2^e Un liquide tient en dissolution plusieurs espèces chimiques dont les unes forment avec un acide ou une base des composés insolubles ; tandis que les autres ne sont pas précipités par ces agents chimiques. On peut donc, dans l'analyse immédiate, provoquer la précipitation des premiers par l'emploi de l'acide, de la base ou enfin de leurs sels qui rendent ces espèces insolubles. Mais la précipitation ne sera complète que si les corps précipités n'ont pas d'affinité pour ceux qui restent en solution (Chevreul).

C'est sur ce principe qu'est basé le procédé d'extraction de l'acide tartrique, de Scheele, qui précipite par la craie la solution aqueuse du tartre des tonneaux, puis celui plus complet de Lowitz, qui ajoute à la craie du chlorure de calcium pour précipiter cette moitié de l'acide tartrique qui restait dans le liquide à l'état de tartrate neutre soluble.

Dans les opérations précédentes, on peut substituer à la craie le carbonate de baryte, de plomb, ou encore les hydrates correspondants, chaux, baryte, hydrate de plomb.

L'alumine et l'hydrate de plomb, au besoin même le massicot, sont fréquemment employés pour la précipitation des matières colorantes qu'ils entraînent.

La magnésie en excès précipite la plupart des alcalis végétaux de leurs solutions salines. Le précipité, lavé à l'eau, cède les alcaloïdes à l'alcool chaud, mais il peut retenir quelques sels insolubles dans un liquide neutre, et qui étaient dissous en faveur d'un excès d'acide que la magnésie a neutralisé, ou qui se forment directement par l'action du réactif sur les acides contenus dans les matières traitées.

La nature des *sels* employés comme réactifs de précipitation, dans l'analyse immédiate organique, peut varier suivant la nature des corps que l'on veut obtenir. Ainsi l'un des réactifs précipitant de l'acide urique et des urates solubles est le chlorure d'ammonium qui forme un urate ammonique presque insoluble dont la préparation constitue l'une des phases de l'extraction de l'acide urique du guano. Mais de tous les sels, ceux dont l'usage est le plus fréquent sont les acétates de plomb. Il ne faut pas oublier cependant l'emploi que MM. Chevreul et Heintz ont fait de l'acétate de baryum dans leurs travaux sur les corps gras.

L'acétate de plomb précipite les acides minéraux et les sels dont les dérivés plombiques sont insolubles, chlorures, sulfates, etc., beaucoup d'acides organiques, des matières colorantes, des substances azotées ou non, tandis qu'il reste en solution des substances neutres telles que les matières sucrées, des bases salifiables dont les acides ont été précipités, et de l'acide acétique provenant de la décomposition de l'acétate de plomb par les acides libres, lequel retient en solution une certaine quantité des substances qui auraient dû être précipitées totalement.

Il s'ensuit que le sous-acétate et l'acétate de plomb ammoniacal produisent une précipitation plus complète, mais que l'emploi successif des deux réactifs permet de séparer certains principes les uns des autres. Ainsi l'addition successive d'acétate neutre, puis de sous-acétate de plomb, à la bile décolorée par le noir animal, détermine la précipitation d'abord du glycocholate, puis celle du taurocholate de plomb.

On peut avec un seul et même réactif se servir encore de la méthode du fractionnement ; ce qui tient à ce que les principes immédiats précipitables ne le sont pas aussi facilement les uns que les autres. C'est par cette méthode des *précipitations fractionnées* répétées nombre de fois, avec l'acétate de baryum, sur l'acide margarique retiré des graisses animales, que Heintz est arrivé à démontrer que, loin d'être une espèce, cet acide n'est qu'un mélange d'acides stéarique et palmitique ; — de même l'addition de quantités fractionnées d'acétate de plomb, dans un mélange de matières colorantes en solution, donne des précipités de couleurs différentes, desquels l'alcool extrait ou peut extraire les matières colorantes plus ou moins exactement séparées.

Le précipité obtenu en traitant un liquide qui contient un certain nombre d'espèces organiques en dissolution par des réactifs de double décomposition, est en général, de nature complexe, et doit être encore soigneusement étudié par les autres procédés de l'analyse immédiate, après qu'on en a séparé la base par un réactif approprié, acide sulfurique ou carbonique pour les précipités barytiques, acide sulfurique ou sulfhydrique pour les précipités plombiques.

III. — PROCÉDÉ DE SÉPARATION PAR FERMENTATION.

Il existe encore un procédé qui, dans certains cas, facilite singulièrement l'extraction ou la recherche analytique d'une

substance donnée, et qui doit rentrer dans la classe des procédés chimiques de l'analyse immédiate, parce que l'extraction du principe cherché se fait au détriment des autres qui se trouvent transformés ou détruits : c'est le procédé *de la fermentation* : Certains champignons en se développant dans une solution de racémate d'ammoniaque et de sodium, détruisent l'acide tartrique droit beaucoup plus vite que le gauche, de sorte qu'à un certain moment la solution ne renferme plus que du tartrate gauche d'ammonium.

Quand on fait fermenter avec de la levure de bière un mélange de glucose, lévulose et dextrine, ces substances subissent l'action du ferment dans l'ordre de leur énumération. On peut donc à un moment donné filtrer le liquide, l'évaporer et le traiter par l'alcool absolu qui dissoudra la lévulose et précipitera la dextrine. C'est d'ailleurs en utilisant cette résistance de la lévulose et de la dextrine à la fermentation, que l'on peut s'assurer, à l'aide du saccharimètre, de la présence de ces substances dans les vins.

CHAPITRE III.

CHOIX D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE IMMÉDIATE.

Après avoir passé en revue les différents procédés que l'on peut mettre en pratique dans l'analyse immédiate, et discuté leurs avantages et leurs inconvénients, il convient de chercher pour l'emploi de ces procédés une marche méthodique : « Si « toute méthode ne peut être établie qu'à l'époque ou beaucoup « de faits ont été rassemblés, il est encore vrai qu'elle ne peut « être l'ouvrage d'un seul homme. Cette dernière proposition « s'applique surtout à une méthode d'analyse immédiate, et « l'on en est persuadé si, après avoir lu ce qu'on a écrit sur la « chimie organique, on veut en profiter pour quelque travail « particulier ; on s'aperçoit bientôt qu'on est obligé de créer « soi-même ses moyens d'analyse comme s'il n'y avait point « de travaux antérieurs(1). » Ces lignes, écrites il y a bientôt soixante ans, ne sont encore malheureusement que trop vraies aujourd'hui ; et si l'on examine les diverses méthodes suivies jusqu'ici dans l'analyse immédiate des tissus et liquides végétaux ou animaux, on voit qu'il n'en est aucune de générale et de précise. Chaque auteur s'est servi d'un nombre plus ou moins grand des procédés que nous avons étudiés, en observant un ordre, d'ailleurs variable avec la composition de la substance étudiée, en introduisant fréquemment dans les divers procédés des modifications nécessitées par la nature des principes qu'il recherchait. En outre, très-souvent, leur travail n'avait qu'un but limité, et limité précisément par l'impossibilité de procéder

(1) Chevreul, anal. organ.

à une analyse immédiate complète. Il en résulte que le chimiste qui veut se livrer aujourd'hui à des recherches nouvelles est privé du secours d'une méthode précise ; tout au plus, peut s'inspirer de la pensée qui a guidé ses devanciers dans le choix de leurs procédés, et il doit, comme l'a dit avec raison M. Chevreul, s'ingénier à trouver entre les procédés ceux qui sont les plus convenables pour atteindre son but, en s'aidant des connaissances déjà acquises sur les propriétés des substances qu'il veut étudier.

Cependant on peut poser ce principe qui découle naturellement de l'étude que nous venons de faire, qu'il faut toujours commencer par les procédés de séparation mécanique, puis employer les procédés physiques ou les dissolvants neutres, en un mot recourir d'abord aux procédés les plus simples, et ne faire intervenir qu'en cas de nécessité absolue ou d'un avantage sérieux, l'action des dissolvants acides ou alcalins, ou des agents de précipitation dont l'action, prévue par la théorie, peut ne pas se vérifier du tout dans la pratique.

Dans cette série d'opérations, il est de la plus haute importance de ne négliger aucune des précautions que nous allons indiquer, et dont les plus importantes ont déjà été énoncées par Chevreul.

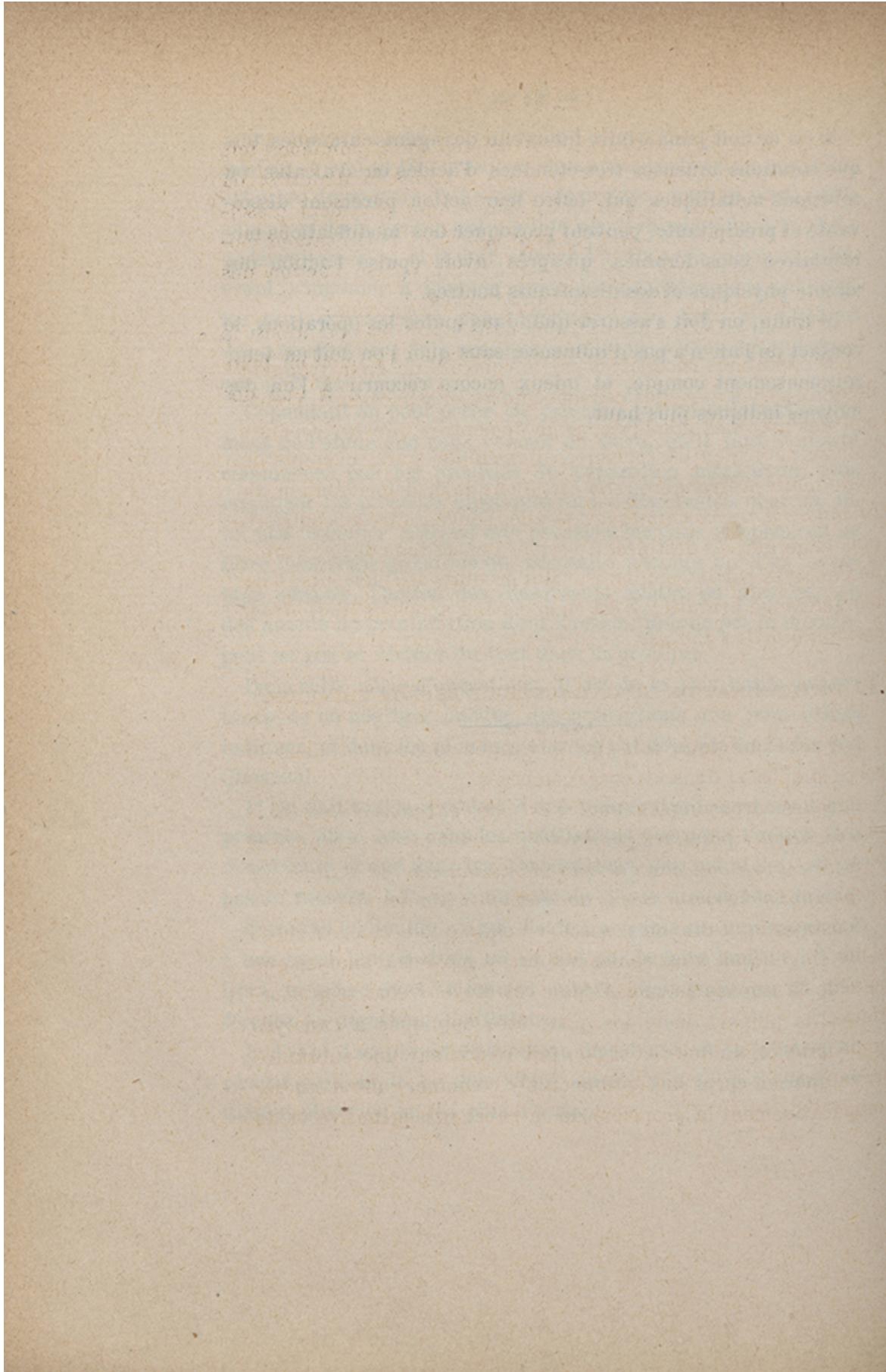
1° On doit toujours opérer à une température aussi basse que possible, aussi bien dans les distillations que dans l'action des dissolvants et que dans les évaporations des solutions, et au besoin recourir à l'action du vide ou d'une atmosphère inerte.

2° Quand un liquide n'a pas d'action sensible sur une substance à une basse température, on ne doit pas le faire bouillir à l'air libre, ni même dans un matras ouvert, mais employer de préférence un digesteur distillatoire.

3° Avant d'employer un nouveau dissolvant, et en général un réactif quelconque, on doit s'être assuré que le précédent ne dissout plus rien ou n'a plus d'action.

4^o On ne doit jamais faire intervenir des agents chimiques, tels que solutions aqueuses très-étendues d'acides ou d'alcalis, ou solutions métalliques qui, outre leur action purement dissolvante et précipitante, peuvent provoquer des modifications moléculaires considérables, qu'après avoir épuisé l'action des agents physiques et des dissolvants neutres.

5^o Enfin, on doit s'assurer que, dans toutes les opérations, le contact de l'air n'a pas d'influence, sans quoi l'on doit en tenir soigneusement compte, et mieux encore recourir à l'un des moyens indiqués plus haut.



CHAPITRE IV.

CONTRÔLE DES RÉSULTATS DE L'ANALYSE.

Les opérations nécessitées par le contrôle de l'analyse, sont de deux sortes : — elles peuvent s'adresser séparément à chacun des procédés employés, pour démontrer que les produits obtenus sont bien des principes immédiats, purs, exempts de toute matière étrangère ; tel est le but de la détermination *du caractère d'espèce chimique* ; — elles peuvent être au contraire plus générales, et destinées à vérifier l'exactitude de l'ensemble de l'analyse par la comparaison des produits des éléments et de leur mélange primitif ; c'est ce que nous appelons le *contrôle synthétique de l'analyse*.

§ I. DÉTERMINATION DU CARACTÈRE D'ESPÈCE CHIMIQUE.

L'espèce chimique doit-être envisagée séparément dans le corps simples et dans les corps composés.

Dans les corps simples *l'espèce est une collection d'êtres simples identiques par leurs propriétés* ; — dans les corps composés *l'espèce est une collection d'êtres identiques par la nature, la proportion et l'arrangement des éléments* (Chevreul).

Constater la réalité de l'espèce, en chimie minérale, est chose facile en général, à cause des nombreux moyens d'analyse que possède la science en ce cas. Mais ces moyens sont trop énergiques, la plupart du temps, pour être appliqués à l'analyse immédiate organique ; et si l'on fait réagir sur une substance organique, un corps susceptible de s'y combiner, afin d'étudier comparativement la propriété de la substance primitive et de

ses combinaisons, il faut que ce corps n'en dénature pas la constitution ; il en résulte que, comme dans l'analyse immédiate, les moyens qu'il est possible d'employer sont encore excessivement limités.

Les caractères auxquels on peut reconnaître qu'une substance constitue une espèce varient, suivant que celle-ci est solide ou liquide.

Substance solide.

1^o Si elle est fusible sans décomposition, la température reste constante pendant toute la durée de la fusion.

2^o Si elle cristallise, tous les cristaux, examinés à la loupe, sont parfaitement homogènes ;

3^o Lorsqu'on la traite par divers dissolvants, ou bien elle refuse absolument de se dissoudre, ou au contraire elle se dissout en totalité, pourvu que l'on emploie une quantité suffisante de liquide :

4^o Lorsqu'on la divise en plusieurs parties à l'aide des dissolutions fractionnées, les poids des divers résidus provenant de l'évaporation de quantités égales sont égaux, et ces résidus doivent présenter les mêmes caractères physiques et la même composition centésimale.

Il est utile de remarquer que la détermination de l'espèce pour les corps acides ou alcalins, est chose bien plus certaine que pour les substances neutres ; car les premiers pouvant être unis successivement à plusieurs bases s'ils sont acides, à plusieurs acides s'ils sont basiques, les circonstances dans lesquelles on peut faire agir un même dissolvant sur une même substance, se trouvent ainsi considérablement multipliées. A l'appui de cette remarque empruntée à M. Chevreul, nous pouvons citer l'exemple que cet éminent chimiste a donné lui-même. En décomposant par l'acide tartrique le savon résultant de l'action de la baryte sur le beurre, il a retiré par la distillation un

mélange d'acides butyrique, caproïque et caprique qui, examiné au point de vue de sa capacité de saturation, de la nature et de la proportion de ses éléments, en un mot comme une dissolution aqueuse d'un seul acide, aurait donné des résultats conformes les uns aux autres et incapables de faire soupçonner la coexistence de plusieurs acides différents ; tandis qu'en saturant le mélange par la baryte, soumettant le savon barytique à la dissolution fractionnée et chaque dissolution partielle à la cristallisation, il est arrivé à reconnaître et à séparer les butyrate, caproate et caprate de baryum.

Substance liquide.

1^o Elle doit présenter un point d'ébullition constant ; mais nous avons vu que certains mélanges ont un point d'ébullition qui varie dans des limites très restreintes, de sorte qu'on peut être induit en erreur et croire à sa constance. Le caractère précédent serait donc insuffisant, si l'on n'ajoutait que cette constance doit exister pendant toute la durée de la distillation et sous toutes les pressions, la température d'ébullition variant d'ailleurs avec celles-ci ;

2^o Les diverses parties obtenues par la distillation fractionnée doivent posséder la même densité.

Une fois que l'on s'est assuré de la réalité de l'espèce pour un corps étudié, le rôle de l'analyse immédiate est terminé ; alors commence celui de l'analyse chimique qui s'empare de ce corps, le décompose en ses éléments pour en fixer la composition centésimale, fait réagir sur lui des agents variés pour rechercher s'il jouit de propriétés acides, alcalines, si c'est une substance saline, quels sont ses produits de dédoublements, etc.

On ne saurait trop insister sur la nécessité de bien circonscrire les espèces chimiques ou principes immédiats, au moyen d'un certain nombre de propriétés, d'un ensemble de caractères

variés. C'est pour n'avoir pas suivi cette règle qu'on a regardé pendant longtemps comme une espèce chimique, le gluten retiré de la farine par la lixiviation aqueuse, jusqu'à ce que Taddey (1) l'eût séparée, par l'action de l'alcool, en deux parties, l'une soluble dans ce réactif : la glaïadine, l'autre insoluble : le zimome. Aujourd'hui, les recherches de Ritthausen (2) permettent de retirer du gluten quatre principes différents : l'un insoluble dans l'alcool, la gluten-caséine, zimome de Taddey ; les trois autres solubles, la gluten-fibrine, la glaïadine et la mucédine, dont l'ensemble représente la glaïadine de Taddey.

Après ces travaux, la véritable nature du gluten paraissait donc établie, et on pouvait le considérer comme résultant de l'union de quatre principes immédiats préexistants dans la farine ; mais voilà que les recherches toutes récentes de MM. Théod. Weyl et Bischoff semblent devoir porter un coup mortel à cette croyance. Il résulte de leurs recherches que la farine ne contient pas de gluten, mais une substance mère analogue aux globulines, et soluble dans le chlorure de sodium à 15 p. 100, dans la soude très étendue et dans l'acide chorhydrique au 0,001 ; en traitant la farine par ces dissolvants, elle ne donne plus de gluten. La substance mère se transformerait en gluten sous l'influence de l'eau et d'un ferment ; du moins les auteurs ont constaté que l'extraction du gluten est entravée par tous les agents qui arrêtent la fermentation : addition de grandes quantités de sels, action prolongée d'une température de 60°. Il y aurait donc un parallèle naturel à établir entre le mode de formation de ce gluten et celui de la fibrine d'après les théories de Schmitt.

Bien souvent l'analyse immédiate est hérissée de telles difficultés que l'on conçoit parfaitement le doute dans lequel reste encore la science sur la nature de certains corps. C'est ainsi

¹ Chevreul, anal. organ. p. 159.

² Ritthausen, die Eiweisskörper, p. 28.

que le raisonnement basé sur les beaux travaux de Vauquelin, Couerbe, Frémy, Gobley, Liebreich, Müller, etc., sur la substance nerveuse, ne nous permet encore que d'entrevoir, dans ce tissu, l'existence d'une substance caractéristique, le protagon qui résulterait de la combinaison de la cérébrine, substance azotée et non phosphorée, aux lécithines, substances phosphorées.

Il en est de même de la fibrine du sang, sur la préexistence et l'origine de laquelle on est et on sera peut-être encore longtemps en contestation, bien qu'on la retire du sang par un procédé mécanique de battage qui ne semble pas produire d'altération chimique dans ce liquide. Sans rappeler les nombreuses théories successivement émises sur sa formation, et d'après lesquelles elle serait un produit de dédoublement de la plasmine (Denis), un produit de combinaison des substances fibrinogène et fibrinoplastique (Schmitt), théories qui, bien que basées sur des faits plausibles, ne peuvent expliquer pourquoi la fibrine ne se coagule qu'à l'air et non dans les vaisseaux, disons seulement que les expériences de M. A. Gautier⁽¹⁾ ont démontré que la séparation de la fibrine n'est pas due à la soustraction du sang à l'influence vitale et qu'elle préexiste dans ce liquide, elle ou ses éléments. L'auteur a pu en effet conserver pendant trois semaines, à 6°-8°, le plasma séparé des globules par addition convenable de sel marin, le déssécher dans le vide, porter impunément le résidu solide à 110°, sans qu'il perdît sa solubilité dans une quantité limitée d'eau, et sa coagulabilité spontanée par l'addition d'un excès de liquide.

Il existe encore d'autres exemples de ce doute dans lequel on est obligé de rester sur les relations qui peuvent exister entre deux principes isolés. On sait qu'en outre du phosphate de magnésie et du carbonate de chaux, la terre osseuse contient encore du phosphate de calcium et un peu de fluorure ; ces deux éléments s'y trouvent-ils complètement indépendants l'un

¹ Bull. soc. chim. T. XXIII, page 531.

de l'autre, ou forment-ils une combinaison analogue à l'apatite dont la formule $3(\text{PhO}_4)^2\text{Ca}^5\text{CaF}_2$ correspond à 11,9 de phosphate pour 1 de fluorure. Cela paraît assez peu probable, vu la trop faible proportion de fluorure (1) que renferme les os par rapport aux phosphates alcalino-terreux (17,6), en admettant que le phosphate de magnésie remplace le phosphate calcique molécule à molécule,

En tous cas on n'est pas fixé sur cette question, pas plus d'ailleurs que sur l'hypothèse qu'on peut émettre de l'existence, dans le tissu osseux, d'une combinaison entre le phosphate de chaux et l'osseine, hypothèse basée d'abord sur ce que la terre osseuse ne se trouve pas disséminée dans l'osseine comme dans la trame d'une éponge, mais si intimement mélangée qu'on ne peut pas la distinguer au microscope ; et ensuite sur cet autre fait que, quand on donne naissance à un précipité de phosphate de calcium dans une solution de gélatine, le précipité entraîne jusqu'à 20 p. 100 de son poids de cette dernière. Ce sont-là des questions qu'il appartient évidemment à l'analyse immédiate de résoudre, mais il est bien probable que la solution se fera attendre longtemps encore.

§ II. CONTROLE SYNTHÉTIQUE DE L'ANALYSE IMMÉDIATE.

Quant l'analyse immédiate est terminée, que la substance étudiée a été divisée en ses principes immédiats, reconnus comme formant chacun une espèce chimique, on doit procéder à une opération de vérification permettant de s'assurer que les résultats obtenus sont exacts, que l'on a bien séparé toutes les espèces préexistantes, et qu'aucune n'a subi de dédoublement de transformation dans la suite des opérations. C'est encore là sans contredit, l'une des parties les plus difficiles de la question, pour les substances organiques ; car on ne peut pas ici recourir à la synthèse comme en chimie minérale, et, à l'aide

des éléments, reproduire la substance soumise à l'analyse. Il est donc nécessaire d'employer des moyens détournés et par cela même bien moins précis.

Nous avons cité de nombreux exemples desquels il résulte que fréquemment la détermination de l'origine réelle d'un principe obtenu par l'analyse est entourée d'obscurité ; cette obscurité réjaillit naturellement sur tout l'ensemble du travail.

Mais, même en laissant de côté cette première difficulté, il y en a encore d'autres. Nous voyons en effet, journallement des substances nouvelles découvertes dans un tissu, dans un liquide organique, dont la composition paraissait depuis longtemps établie. D'autrefois, de prétendues espèces, ne sont que des mélanges de principes *immédiats* obtenus par une opération défectueuse : témoin l'acide margarique, dédoublé par Heintz en acides stéarique et palmitique.

Il convient tout d'abord de recourir à la balance et de comparer le poids des produits de l'analyse à celui de la matière analysée. Mais c'est là précisément qu'apparaissent le mieux les difficultés de cette vérification synthétique ; car il est bien rare que la somme des poids des principes d'un corps composé organique reproduise exactement le poids du composé, surtout quant celui-ci est un tissu ou un liquide d'origine animale ou végétale. C'est cette différence dans les résultats de la pesée, différence représentée par des substances absolument indéterminées, qui a été désignée par beaucoup de chimistes sous le nom de *matières extractives*. Mais il faut bien se rappeler que sous cette dénomination, on comprend les matières non dosées augmentées des erreurs et des pertes commises dans l'analyse : sur 12 à 15 gr. d'extrait que donne une kilogramme de viande, le tiers seulement, soit 5 gr. environ, représente les matériaux connus et isolés ; la différence, 7-10 gr., constituerait donc, d'après ce que nous venons de dire, les matières extractives de l'extrait de viande.

On doit ensuite comparer les propriétés du composé primitif à celles des principes qu'on en a retirés, propriétés qui doivent toutes se retrouver, mais à un degré naturellement plus prononcé, soit dans les principes immédiats, soit dans les combinaisons de plusieurs principes immédiats; dans ce dernier cas le caractère que l'on veut constater, loin de se manifester avec plus d'intensité dans un des principes résultant du dédoublement de la combinaison, aura disparu tout à fait, si cette décomposition a eu lieu au cours de l'analyse. On doit alors chercher quelles sont les espèces de principes immédiats séparés qui, par leurs combinaisons, donnent un composé qui possède la propriété cherchée; c'est lui qui existait certainement dans la mélange primitif. Si le résultat est négatif, si une propriété remarquable de la substance primitive ne se retrouve point, il faut rechercher si cela n'est pas dû à la disparition d'une substance volatile ou à une altération dont on ne s'est pas rendu compte.

En résumé, dans cette opération de contrôle qui doit clore le travail d'analyse immédiate, le chimiste doit recourir surtout à son intelligence, et chercher à se rendre compte logiquement des différences qui peuvent exister entre les propriétés de la substance primitive et celles des éléments qu'il en a retirés.

CHAPITRE V.

DIFFICULTÉS DE L'ANALYSE IMMÉDIATE.

Nous avons déterminé d'une façon précise le but que l'on doit se proposer d'atteindre en soumettant une substance à l'analyse immédiate, et les conditions auxquelles sont assujetties ses opérations pour être exactes; mais il n'est pas toujours facile d'observer une telle règle de conduite, pas plus en chimie minérale qu'en chimie organique.

On peut heureusement dans l'analyse des substances minérales recourir sans crainte le plus souvent, à des moyens violents: chaleur, fusion, volatilisation, action des acides et des bases énergiques, pour trouver d'une façon certaine, au milieu des formes différentes et très nombreuses que peut prendre un même corps, une ou plusieurs réactions particulières qui indiquent nettement la nature des substances étudiées. Cette stabilité fait la base essentielle de l'analyse des minéraux qui peuvent toujours être ramenés indirectement à leur forme primitive après avoir subi toutes sortes de transformation. On possède en outre actuellement des règles fixes, basées sur l'emploi des réactifs chimiques, qui, appliquées aux substances inorganiques, permettent d'établir sûrement la composition des mélanges ou des combinaisons les plus complexes, du moins au point de vue de la nature de leurs éléments acides et basiques, sans qu'il soit nécessaire de séparer au préalable les principes constituants de ces mélanges les uns des autres, par des moyens purement physiques.

Nous n'avions pas à refaire l'exposé des règles de l'analyse minérale à laquelle sont attachés les plus grands noms de la

science : Gérhardt et Chancel, H. Rose, Frésénius, Dragnedorff, etc.... ; c'eût été sortir du sujet que nous devions traiter. Aussi n'avons-nous étudié ces procédés que dans ce qu'ils ont de commun avec ceux de l'analyse immédiate telle que nous l'avons définie. Il devait en être de même de l'analyse des mélanges gazeux qui exigent, presque toujours, l'emploi de réactifs d'absorption chimique.

L'analyse immédiate des substances organiques repose sur une base tout autre que l'analyse minérale ; car l'un des caractères essentiels de ces substances est leur extrême altérabilité sous l'influence des agents les plus faibles ; et c'est à cette différence que l'on peut rapporter la lenteur des progrès de l'analyse organique. Nous savons que certains minéraux de la croûte terrestre se décomposent sous l'influence des agents atmosphériques, témoins l'émission des roches feldspathiques sous l'influence de l'eau, la dissolution des calcaires dans l'eau de pluie chargée d'acide carbonique. Mais ces modifications exigent des années et des siècles pour devenir appréciables, tandis que nous voyons les substances organiques subir des transformations rapides et incessantes, dès que, soustraites à l'influence vitale, elles sont abandonnées au contact de l'air. Ainsi MM. Schunck et Rochleder ont établi que la racine de garance ne contient pas, à l'état frais, de matières colorantes toutes formées, mais des glucosides incolores très altérables qui, au contact de l'air se dédoublent avec la plus grande facilité en donnant naissance à des matières colorantes nombreuses.

Cette tendance à la décomposition, à la putréfaction, exige il est vrai, dans la majeure partie des cas, l'intervention active de ferment qui les provoquent ; mais les opérations multiples de l'analyse immédiate, ou bien n'empêchent pas l'action de ces ferment, ou agissent par elles-mêmes pour provoquer cette décomposition. Cette altération, si facile des matières organiques,

tient à l'action simultanée de l'air, de l'eau, de la chaleur, de la pression atmosphérique, des réactifs, de sorte qu'en sous-trayant ces substances à l'action de un ou plusieurs de ses agents, elles acquièrent un peu plus de stabilité. C'est ainsi que la glycérine, qui est décomposée par la distillation sous la pression normale, ne l'est plus quand on opère dans le vide, par suite de l'abaissement du point de volatilisation corrélatif de la diminution de pression; — que le tannin, la glucose, soumis à l'action des alcalis en présence de l'air, subissent une décomposition qui n'a plus lieu dans un gaz inerte. L'action des agents chimiques se traduit par des phénomènes de double décomposition ou des dédoublements que l'on peut d'ailleurs prévoir, étant donnée la nature du réactif. Mais les substances les plus inoffensives en apparence, l'eau par exemple, suffisent souvent pour provoquer ces transformations, ces dédoublements, soit à la température ordinaire, soit à des températures élevées; ainsi les éthers composés se décomposent partiellement, au contact de l'eau froide en acide et en alcool; les corps gras, sous l'action de la vapeur d'eau surchauffée, se dédoublent en acides gras et glycérine.

Mais à côté de ces phénomènes de dédoublement causés par l'eau, peuvent se produire encore des phénomènes d'oxydation qui tiennent à ce que les matières organiques étant formées en majeure partie d'éléments oxydables, tels que carbone et hydrogène, et ne contenant pas, comme les substances minérales oxygénées, la quantité d'oxygène suffisante pour maintenir leurs autres éléments simples à un degré d'oxydation stable, tendent à s'emparer de l'oxygène qui leur manque, quand les conditions de milieu sont favorables, et à se transformer d'abord en produits d'oxydation intermédiaires, puis en produits ultimes, l'eau pour l'hydrogène, l'acide carbonique pour le carbone.

On comprend donc pourquoi ces matières organiques sont si altérables, surtout lorsqu'elles sont soumises à la fois à l'action de la chaleur qui favorise la dissociation de leurs molécules, de l'eau qui donne plus de mobilité à leurs particules, et de l'air dont l'oxygène tend à se fixer sur les éléments oxydables.

De tout ce qui précède, il résulte que nous devons nous montrer excessivement circonspects dans le choix des réactifs que nous voulons appliquer aux corps organisés. On doit résérer l'usage des acides et des alcalis exclusivement pour la séparation de principes jouissant de propriétés contraires, et ne pas oublier que l'oxydation d'un grand nombre de substances est activée par le contact des alcalis. Le plus souvent, on est obligé d'employer uniquement les actions physiques (séparation mécanique, distillation, etc.), ou des dissolvants neutres (alcool, éthers, etc.) ou salins (sel marin), qui ont des facultés inégales pour dissoudre chaque principe immédiat en particulier.

Il y a donc là un désavantage énorme pour l'analyse organique comparée à l'analyse minérale. Dans la détermination des éléments constituants d'un composé minéral, on a recours à l'action isolée ou combinée d'agents physiques ou chimiques qui ont chacun une action prévue à laquelle il y a peu d'exceptions. « Et dans tous les cas, quelles que soient les combinaisons dans lesquelles vous faites passer les éléments du composé que vous voulez analyser, il est toujours possible de parvenir à représenter ce composé (plus ou moins) exactement quant à la nature et à la proportion de ces éléments. » (1) Puis, comme criterium de l'exactitude des résultats obtenus, la balance indique d'une façon absolue si la somme des éléments que l'on a isolés est égale au poids du composé examiné.

Dans l'analyse des substances organiques, au contraire, où

(1) Chevreul, *Anal. organ.*, p. 53.

l'on doit faire intervenir surtout des dissolvants neutres, on n'obtient que rarement des composés exactement isolés les uns des autres ; chaque réactif partage le corps analysé en deux parties, l'une dissoute, l'autre insoluble, la première avec une certaine quantité de matière insoluble, la seconde avec un excès de matières solubles ; et ce n'est que la cristallisation ou la dissolution fractionnée qui donnent enfin des espèces à peu près pures. Cette difficulté, compliquée de l'altérabilité de la substance organique, cause fréquente de la présence de produits de décomposition à côté de la substance primitive, fait qu'il est souvent excessivement difficile, pour ne pas dire impossible, de remonter des résultats de l'analyse aux principes qui leur ont donné naissance. Nous en trouvons un bel exemple dans les recherches sur la constitution chimique du cerveau ; ce n'est qu'après les travaux successifs de Gobley sur les lécithines, de Liebreicht sur le protagon, de Müller sur la cérébrane, que l'on a pu admettre, quoique ce ne soit pas encore démontré d'une façon absolue, que de ces trois éléments essentiels de la substance nerveuse, le protagon existe seul dans le tissu frais ; — de même, la méthylamine dont Dessaaignes a constaté l'existence dans le sang des jeunes veaux, quelques heures après la saignée, ne provient probablement que de la décomposition de la neurine produite elle-même par l'altération de la lécithine ; — de même enfin la créatinine que l'on a trouvée dans l'extrait de viande, et la créatine dans l'extrait alcoolique de l'urine, ne paraissent provenir, dans ces deux cas, que de phénomènes d'hydratation et de déshydratation qui ont produit la première aux dépens de la créatine qui existerait seule dans le muscle, et la seconde aux dépens de la créatinine qui seule passe dans les urines.

Ces exemples et bien d'autres encore que nous pourrions citer, nous montrent que l'on ne peut pas, comme dans l'ana-

lyse minérale, détruire impunément l'individualité d'un principe organique, et que trop souvent on est réduit à des hypothèses pour remonter des produits de dédoublement à la substance initiale. En outre, comme il est difficile d'isoler exactement le corps que l'on veut séparer, la vérification par la balance devient souvent impossible.

Il y a encore, entre les corps de la chimie minérale et ceux des corps organiques, une autre différence d'une importance extrême au point de vue de la facilité dans la séparation des espèces chimiques. On trouve fréquemment dans la nature, et en quantités considérables, les espèces minérales en liberté ou à l'état de mélanges peu complexes. Toutes les matières organiques, au contraire, contiennent un nombre bien plus considérable de principes mélangés intimement et de plus en proportion variable pour chaque matière. Puis tandis que le chimiste sait que les substances minérales qu'il analyse se réduisent en un petit nombre d'éléments connus, et qu'il doit par suite arriver fatalement à des notions nettes sur la nature des corps étudiés, pourvu qu'il suive les règles établies par l'expérience, il constate que les corps organisés, outre qu'ils renferment un grand nombre d'espèces souvent moins connues, en tout cas moins faciles à caractériser que celles du règne minéral, en présentent fréquemment de nouvelles dont dont il est difficile de définir exactement la constitution.

Nous pouvons donc résumer cette longue discussion en disant que les difficultés si nombreuses de l'analyse immédiate, dans ses applications à la chimie organique, tiennent à trois raisons principales : d'abord à l'insuffisance des réactifs de séparation, que l'on doit choisir aussi inertes au point de vue chimique que possible, puis à l'altération et au dédoublement des espèces organiques sous les actions les plus faibles, enfin et surtout dans la difficulté souvent insurmontable de remonter

exactement des produits de l'analyse au principe primordial qui leur a donné naissance. Aussi très souvent, trop souvent même, l'analyse a-t-elle pour but de n'extraire qu'un ou plusieurs principes déterminés, au détriment des autres qu'on est obligé de sacrifier à l'intégrité de ceux que l'on veut obtenir.

Nous avons dit précédemment que l'analyse minérale, bien plus facile et plus rapide que l'analyse organique, permet d'établir la constitution d'un mélange complexe, de déterminer exactement la nature des éléments composants, sans qu'il soit nécessaire de recourir d'abord aux procédés de l'analyse immédiate. Elle présente malheureusement, dans l'exposé de ses résultats, un grave inconvénient qu'un exemple fera bien ressortir et qui nous montrera l'avantage qu'il y de passer d'abord par la séparation physique des principes immédiats d'un mélange, tels que nous les entendons, avant de leur appliquer l'analyse chimique proprement dite.

L'analyse des eaux minérales, basée sur l'emploi de réactifs de précipitation, ne nous permet pas d'isoler les sels auxquels elles doivent leurs propriétés pharmacologiques. Les réactifs ne peuvent en effet qu'isoler et doser séparément les éléments acides et basiques de ces sels ; de sorte que si l'on peut déterminer exactement combien une eau renferme d'acides phosphorique, chlorhydrique, sulfurique, de chaux, de magnésie, de fer, etc., nous ignorons complètement sous quelle forme et en quelle proportion ces éléments sont combinés naturellement ensemble. On trouve bien dans les traités de matière médicale des tableaux de composition d'eaux minérales dans lesquels ne figurent que des substances salines ; mais il faut se rappeler que ces résultats sont factices, du moins quand à la forme sous laquelle on les présente, et que c'est grâce à certaines règles, toutes de convention, que le chimiste remonte des résultats de son analyse à la composition par conséquent hypothétique de l'eau, qu'il exprime sous forme de combinaisons salines. On

comprend donc, d'après cet exemple que nous pourrions étendre à toute analyse minérale, combien il serait important, avant de caractériser et de doser chaque principe, de commencer par l'isoler ; mais malheureusement ce n'est pas chose possible dans la plupart des cas ; et lorsque l'on veut tenter cette séparation par les moyens physiques de l'analyse immédiate, on rencontre souvent des difficultés imprévues, qui sont dues à des modifications chimiques du genre de celles dont nous avons parlé à propos de la découverte de Balard ; suivant les conditions de milieu, il se produit des échanges moléculaires qui peuvent dénaturer complètement les résultats.

TABLE DES MATIÈRES

CHAP. I. — Définition de l'analyse immédiate.....	page	3
CHAP. II. — Procédés de l'analyse immédiate.....		9
§ I. — Procédés basés sur des actions purement physiques.....		9
I. — Séparation mécanique.....		9
II. — Emploi de l'action de la pesanteur		10
III. — Emploi d'une force magnétique.....		12
IV. — Absorbants		12
V. — Emploi de la chaleur.....		13
1 ^o Fusion		14
2 ^o Solidification		15
3 ^o Volatilisation		17
Distillation fractionnée.....		20
Distillation après saturation fractionnée.		23
VI. — Emploi des dissolvants neutres.....		24
Dissolvants en général.....		24
Dissolvants neutres.....		25
Eau		27
Cristallisation fractionnée.....		30
Dissolution fractionnée.....		32
Dialyse		33
Alcool		34
Ether.....		37
Mode d'emploi successif des dissolvants neutres		38
Dissolvants salins		39

§ II. — Procédés basés sur des actions chimiques	40
I. — Dissolvants acides et alcalins.....	40
II. — Réactifs de précipitation	43
III. — Procédé de séparation par fermentation.	46
CHAP. III. — Choix d'une méthode d'analyse immédiate.....	49
CHAP. IV. — Contrôle des résultats de l'analyse	53
§ I. — Détermination du caractère d'espèce chimique.	53
§ II. — Contrôle synthétique de l'analyse immédiate ...	58
CHAP. V. — Difficultés et avantages de l'analyse immédiate.	61