

660.284 24*PAR

Analyse organique

par H. Parizelle

ECOLE CENTRALE DE LILLE



D0000003611

VI: 527
660.28424# PAR
(527.H)



ÉCOLE CENTRALE
DE LILLE
Cité S. Julien - B.P. 48
59651 VILLENEUVE D'OC CEDEX
FRANCE

ANALYSE ORGANIQUE

Par H. PARISELLE.

Les réactions que le chimiste effectue dans son laboratoire conduisant toujours à des mélanges complexes, ce technicien doit avant tout se préoccuper d'extraire, de ces mélanges, des *composés définis*, autrefois appelés *principes immédiats* : c'est l'objet de l'*analyse immédiate*.

Ce n'est que lorsqu'il a la certitude d'avoir isolé des *corps purs* ou *espèces chimiques*, que le chercheur est à même de les identifier. Parfois, la détermination des propriétés physiques et organoleptiques de la substance isolée peut fournir des renseignements précieux pour son identification mais, étant donné le nombre considérable des composés organiques et la fréquence avec laquelle on prépare des corps nouveaux, il est généralement indispensable de procéder à une détermination complète, aussi bien qualitative que quantitative, des éléments qui entrent dans la composition de la substance étudiée : c'est le but de l'*analyse élémentaire*.

Lorsque le chimiste a pu, grâce à l'*analyse élémentaire*, assigner au corps une formule brute, il doit encore, pour établir sa *formule de structure*, en déterminer la *masse moléculaire* et en étudier les caractères chimiques essentiels.

On conçoit donc que la science du chimiste organicien ne consiste pas seulement à prévoir des réactions et à les réaliser, mais encore et surtout à analyser les produits de ces réactions. Nous décrirons d'abord les procédés mis en œuvre pour séparer les composés organiques contenus dans un produit brut et nous examinerons les caractères essentiels qui permettent de contrôler la pureté des corps obtenus. Les espèces chimiques isolées, nous étudierons les principaux procédés que le chimiste a à sa disposition pour en déterminer la composition et le poids moléculaire. A propos de ces différentes recherches nous exposerons les récents progrès qui ont permis de les réaliser en partant de quantités infimes de matières, ces *microméthodes* s'étant révélées des plus précieuses en chimie organique.

L'établissement de la formule développée des corps par la détermination de certaines propriétés physiques, en relation avec leur structure moléculaire, et par la recherche de leurs fonctions chimiques fera l'objet d'autres études.

Bibl. p. 23.

CHIMIE ORGANIQUE

[H. PARISELLE]

I. — 1

ANALYSE IMMÉDIATE ET IDENTIFICATION PHYSIQUE DES CORPS PURS

A l'origine de la chimie organique, l'analyse immédiate tenait, dans les recherches de laboratoire, une place prépondérante; maintenant encore, elle joue un rôle plus important qu'en chimie minérale.

Il n'existe pas de méthode générale pour effectuer la séparation de composés organiques et, le plus souvent, le chimiste doit trouver, pour chaque cas particulier, le procédé à appliquer.

Les méthodes qu'il peut avoir à combiner dans la pratique pour isoler les corps purs dépendent beaucoup de la nature du mélange, certaines s'appliquant uniquement aux mélanges *hétérogènes*, d'autres convenant particulièrement aux *systèmes homogènes* (*).

Nous examinerons successivement ces différents types de méthodes en nous bornant à celles qui ne mettent en jeu que des actions mécaniques ou physiques, de façon à ne pas modifier la nature chimique des divers constituants du mélange que l'on se propose d'isoler (**).

ANALYSE D'UN MÉLANGE HÉTÉROGÈNE

CAS D'UN MÉLANGE DE SOLIDES. DISSOLUTION FRACTIONNÉE. EXTRACTION

Pour séparer les constituants d'un mélange de solides, on peut utiliser leur différence de densité et laver, par exemple, le produit pulvérisé, par un courant d'eau qui entraîne le constituant le moins dense. Cette méthode, appelée *lévigation*, courante en métallurgie, n'est guère employée en chimie organique que dans l'industrie de l'amidon et de la fécule.

Généralement, les mélanges solides obtenus dans les laboratoires sont soumis à la dissolution fractionnée qui consiste à les traiter par un liquide dans lequel les constituants du mélange sont inégalement solubles; en

(*) Il importe de remarquer que le caractère d'homogénéité dépend de la délicatesse des moyens dont dispose l'opérateur pour l'apprécier; les *solutions colloïdales*, par exemple, paraissent homogènes à l'œil et même au microscope, tandis que l'ultra-microscope permet d'y déceler de fines particules, ou *micelles*, en suspension dans le solvant.

(**) On a parfois recours à des *procédés chimiques* utilisant des réactifs appropriés qui transforment les constituants du mélange en corps plus faciles à séparer, à partir desquels on peut régénérer facilement les constituants initiaux. Nous laisserons de côté ces *méthodes chimiques* de séparation qui, dépendant avant tout du caractère chimique de la substance, seront traitées à propos des diverses fonctions.

employant chaque fois une quantité insuffisante de solvant pour tout dissoudre, on peut réaliser la séparation à la suite d'opérations méthodiques, d'autant moins nombreuses que la différence de solubilité sera plus grande. Il peut arriver aussi que l'un des corps présente seul une grande différence de solubilité à chaud et à froid; dans ce cas, on aura intérêt à traiter le mélange par le solvant bouillant et à filtrer à chaud pour débarrasser le liquide des impuretés insolubles; par refroidissement, on recueillera l'un des constituants sous forme de cristaux souvent très purs.

Si le refroidissement de la solution ne conduit pas à une séparation des constituants dissous, on peut songer à produire la précipitation fractionnée par addition d'un liquide miscible à la solution et qui diminue la solubilité d'un des corps: dans le cas où la solution a été faite dans l'eau, enfin, on arrive souvent à précipiter l'un des corps en ajoutant une proportion convenable de sels minéraux: c'est l'opération du *relargage* (*).

Dans ces différents cas, le choix du solvant et des précipitants à employer est purement expérimental; on peut cependant se laisser guider par les règles suivantes:

1° Les *sels minéraux* sont en général insolubles dans les solvants organiques; il y a exception pour *la potasse, la soude* et certains halogénures métalliques anhydres qui se dissolvent dans l'alcool;

2° Les composés organiques renfermant des groupements hydroxyles (alcools, acides) sont souvent solubles dans l'eau, cette solubilité variant dans le même sens que le nombre des groupes OH et en sens inverse de la masse moléculaire;

3° Un corps organique est d'autant plus soluble dans un liquide qu'il a une structure moléculaire plus semblable et une fonction chimique plus voisine. C'est ainsi que l'éther de pétrole, mélange de carbures à chaîne hydrocarbonée assez longue, dissout parfaitement les corps gras qui, eux aussi, possèdent de longues chaînes, que les composés aromatiques sont solubles dans le benzène et les corps à fonction alcoolique dans l'alcool...

Extraction. — Le problème de la séparation des solides se simplifie lorsqu'un seul des constituants du mélange est soluble dans un liquide approprié; ce cas se présente fréquemment dans l'industrie, où des composés organiques peuvent être mélangés à des cellules végétales ou animales, et dans les laboratoires, où l'on obtient souvent un mélange de composés minéraux et organiques. L'extraction totale des corps solubles se réalise avantageusement dans des appareils où le solvant, qui est généralement un liquide organique volatil comme l'éther de pétrole, l'oxyde d'éthyle, le chloroforme, le trichloréthylène, l'alcool méthylique ou éthylique, le benzène..., y parcourt un cycle fermé.

Dans les laboratoires, on emploie surtout l'*extracteur Soxhlet* (fig. 1-I). Le corps à épuiser, placé dans une cartouche en amiante (**), est introduit dans

(*) Au sujet de la précipitation et du relargage, on pourra consulter utilement une monographie de Bauer⁽¹⁾.

(**) Si le mélange solide pulvérisé a tendance à donner une pâte épaisse avec le solvant, il y a avantage à le mélanger intimement avec du gravier.

l'allonge en verre A ; les vapeurs du solvant provenant du ballon B montent vers le tube T, se condensent dans le réfrigérant R : le liquide arrose le corps et se sature de la partie soluble ; il retombe dans le ballon grâce au siphon S qui s'amorce lorsque l'allonge est pleine. Par suite de cet épuisement continu, la partie soluble s'accumule dans le ballon et, lorsqu'on juge l'extraction terminée, il suffit de chasser le solvant du ballon par distillation.

L'appareil de Soxhlet présente quatre inconvénients principaux :

- 1° la présence du siphon S le rend très fragile ;
- 2° la dissolution, se faisant à froid, est assez lente ;
- 3° tout le liquide ne s'écoule pas lors du siphonnage ;
- 4° il faut pratiquement changer de cartouche à chaque extraction.

De nombreuses modifications ont été apportées à cet appareil : Kullmann⁽²⁾ remplace la cartouche d'amiante par un creuset en verre d'Iéna à fond poreux de Schott ; Hagen⁽³⁾, Simion⁽⁴⁾ et Metz⁽⁵⁾ utilisent également des plaques filtrantes et, par l'emploi d'un tube spirale à robinet, peuvent chasser et recueillir facilement le solvant une fois l'extraction terminée. Les extracteurs de Clausnitzer, de Kumagava (fig. I-II), de Rademacher⁽⁶⁾ et de Aron⁽⁷⁾ permettent une extraction à chaud, le manchon étant complètement plongé dans la vapeur ; ils sont en outre beaucoup moins fragiles que le Soxhlet, le

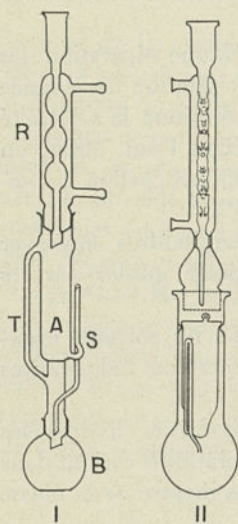


FIG. 1.

siphon se trouvant à l'intérieur.

Signalons également les extracteurs de Pinkus⁽⁸⁾ et de Schmalfluss et Werner⁽⁹⁾, pouvant fonctionner à température élevée, ainsi que les appareils de grande capacité, pour laboratoire, dus respectivement à Holmes⁽¹⁰⁾ et à Collet⁽¹¹⁾, qui sont conçus pour réaliser des opérations en série.

Dans l'industrie, les opérations d'épuisement se font également en imposant au solvant un cycle fermé, mais, généralement, le fonctionnement de ces appareils, qui comprennent un alambic, un digesteur et un réservoir surmonté d'un réfrigérant, est discontinu.

SUBLIMATION (*)

Bien que beaucoup moins utilisée que la cristallisation fractionnée, la sublimation n'en reste pas moins une méthode élégante de purification des corps solides, puisqu'elle donne directement, avec un rendement souvent excellent, le corps cherché à l'état cristallisé et sec. D'autre part, c'est la seule méthode utilisable lorsque le corps en expérience n'a pas de solvants

(*) Pour étude plus détaillée et biographie complète de la sublimation, voir une monographie de Kempf⁽¹²⁾.

usuels ou ne peut pas distiller sans décomposition (*). La seule difficulté de la sublimation consiste à avoir à sa disposition un appareil pratique, facilement démontable, agencé de telle sorte que la substance sublimée ne puisse retomber dans l'espace chauffé et qui permette d'opérer sous pression réduite, dans le cas où la substance est facilement décomposable.

Le dispositif le plus simple comprend deux verres de montre de même grandeur qui s'adaptent parfaitement l'un sur l'autre et entre lesquels on interpose une feuille de papier filtre; la substance est placée dans le verre inférieur est chauffée au bain de sable.

Pour les substances facilement fusibles, on utilise des appareils réfrigérés par un courant d'eau comme ceux de Landolt⁽¹³⁾ ou de Brühl⁽¹⁴⁾.

Pour la sublimation dans le vide, les appareils les plus simples sont ceux de Rüber⁽¹⁵⁾ et de Kempf⁽¹⁶⁾; ce dernier auteur⁽¹⁷⁾ a également réalisé un dispositif pour la *microsublimation*, ainsi que Morvillez⁽¹⁸⁾ et Wagenaar⁽¹⁹⁾.

Signalons enfin que Krafft⁽²⁰⁾ est arrivé, en opérant dans le vide cathodique, à sublimer un grand nombre de corps organiques cristallisés, sans qu'il y ait fusion, ce qui est conforme à la théorie:

CAS D'UN MÉLANGE DE SOLIDE ET DE LIQUIDE. FILTRATION

La séparation d'une matière solide et d'un liquide se fait par *décantation* ou par *filtration*.

La filtration est l'opération qui consiste à séparer un solide d'un liquide qui le baigne, par l'emploi d'une surface poreuse perméable au liquide. Il importe avant tout que les surfaces filtrantes restent inaltérées en présence du mélange en expérience; on les choisira donc d'après la nature chimique de celui-ci. Dans le cas des liquides faiblement acides, les tissus d'origine animale (flanelle de laine, feutre) sont recommandés, les tissus d'origine végétale (cellulose, coton) convenant aux solutions peu alcalines; pour les liquides à forte réaction acide ou alcaline, on aura recours à des substances minérales (amiante, coton de verre, porcelaine poreuse, plaques en verre fritté)⁽²¹⁾. Dans les laboratoires, il est généralement possible d'utiliser des filtres en papier que l'on supporte par des entonnoirs coniques en verre.

Pour accélérer la filtration, on peut soit opérer sous pression, soit avoir recours à la succion par le vide ou à la force centrifuge. Dans l'industrie, on utilise des *filtre-presses* à plateaux multiples, particulièrement lorsque le précipité à séparer est amorphe et noyé dans une masse de liquide assez grande; pour séparer les précipités cristallins, on se sert souvent de *turbines essoreuses* constituées par un tambour tournant, sur la surface perforée duquel est appliqué le tissu filtrant (**). Dans les laboratoires, ces procédés sont peu employés (***) et les filtrations accélérées sont presque toujours produites en

(*) La sublimation peut en effet être regardée comme une distillation à une température inférieure au point de fusion.

(**) Consulter une monographie de Bauer⁽²²⁾ sur les filtre-presses et les centrifugeuses.

(***) On construit cependant des filtre-presses pour laboratoire; un des plus simples est celui de Hempel⁽²³⁾. Signalons aussi un dispositif de filtration centrifuge de laboratoire dû

diminuant la pression sous le filtre, au moyen d'une trompe à eau (*). Les entonnoirs employés, imaginés par Büchner, sont en porcelaine et comprennent un double fond perforé sur lequel on place un disque de papier filtre (fig. 2); l'entonnoir est fixé sur une fiole conique à vide au moyen d'un bouchon. Grâce au dispositif de Deckert⁽²⁵⁾, on peut réaliser la filtration continue dans le vide.

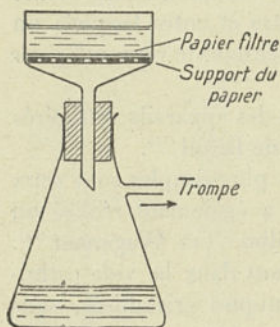


FIG. 2.

Lorsqu'il est nécessaire de séparer, à chaud, une solution des impuretés solides qu'elle renferme, on utilise, afin d'éviter une cristallisation dans le filtre, un entonnoir à filtration chaude qui est baigné soit par de l'eau bouillante, soit par de la vapeur d'eau (fig. 3).

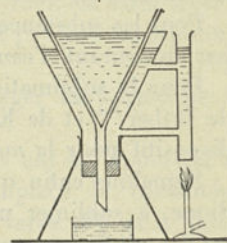


FIG. 3.

Si les corps craignent l'humidité, on emploie un dispositif imaginé par Pip⁽²⁶⁾ pour opérer dans l'air sec;

si, enfin, la présence d'air risque d'oxyder les substances en expérience, on peut avoir recours à l'appareil de Dinglinger⁽²⁷⁾.

Les précipités isolés dans ces diverses filtrations sont imprégnés des eaux-mères. Pour les en débarrasser, on peut soit les porter à l'étuve, soit les laver au moyen d'un liquide volatil miscible au solvant et dans lequel ils sont insolubles, soit enfin employer l'artifice de Gortner⁽²⁸⁾ qui fixe sur un entonnoir de Büchner une feuille mince de caoutchouc, laquelle, sous l'action du vide, vient presser uniformément le précipité.

La décantation est recommandée dans le cas d'une pâte visqueuse qui colmaterait le filtre ou dans celui des suspensions fines(**) qui auraient tendance à traverser la surface filtrante. On répartit le mélange également dans des tubes de verre que l'on place dans les godets d'une centrifugeuse(***) ; à la fin de l'opération, le solide est fortement ramassé au fond des tubes et la décantation est des plus simples. On construit, pour les besoins de l'industrie ou du laboratoire, des appareils à grande vitesse de rotation ; certains dépassent 10 000 tours à la minute et permettent de soumettre le dépôt solide à une force 50 000 fois plus forte que celle de la pesanteur.

Dialyse et ultrafiltration(**).** — Les solutions colloïdales, ou *pseudo-* à Skan⁽²⁴⁾, approprié à la cristallisation fractionnée systématique, effectuée sur de petites quantités.

(*) Rappelons pour mémoire les entonnoirs coniques à longs tubes ou à tubes en forme de boucle qui permettent également d'accélérer la filtration, mais sont surtout utilisés en analyse minérale.

(**) Voir à ce sujet l'appareil de Guthier et Sauer⁽²⁹⁾.

(***) Voir note (**) page précédente.

(****) On pourra consulter, à ce sujet, des monographies de Rheinholdt⁽³⁰⁾ et de Bechhold⁽³¹⁾.

solutions, sont intermédiaires entre les solutions vraies et les suspensions fines ou les émulsions (*); à l'échelle de l'ultramicroscope ce sont des mélanges hétérogènes et, en fait, on peut arriver à isoler les colloïdes qu'elles renferment par la dialyse ou l'ultrafiltration, qui ne diffèrent que par le dispositif utilisé.

La dialyse est uniquement employée pour séparer les colloïdes des cristalloïdes qui les accompagnent dans la solution. On se servait autrefois de membranes animales tendues sur un cylindre de verre; actuellement on emploie surtout des poches en parchemin végétal que l'on suspend dans un bac rempli d'eau renouvelée fréquemment. Dans certains appareils, comme les dialyseurs de Siegfried⁽³²⁾, de Guthier Fahr⁽³³⁾, la pseudo-solution est constamment agitée, ce qui accélère l'opération. Signalons que Briggs⁽³⁴⁾ et Batarelli⁽³⁵⁾ ont préconisé respectivement des membranes de dialyseurs en collodion et en acétate de cellulose.

Tandis que la dialyse conduit, à la limite, à des solutions colloïdales exemptes de cristalloïdes, l'ultrafiltration permet d'isoler le colloïde en pseudo-solution. Les surfaces filtrante utilisées sont généralement préparées par évaporation d'une solution de collodion; une technique particulière permet d'avoir des membranes plus ou moins serrées et de réaliser par suite une filtration fractionnée. Signalons en particulier les ultrafiltres de Bechhold⁽³⁶⁾, de Giemsa⁽³⁷⁾ et de Fouard⁽³⁸⁾, ce dernier étant un véritable filtre-presse.

CAS D'UN MÉLANGE DE DEUX LIQUIDES. — DÉCANTATION

La séparation de deux liquides non miscibles est peut-être l'opération d'analyse immédiate la plus simple; elle se fait quantitativement par l'emploi d'entonnoirs spéciaux à robinet, appelés *ampoules à décantation* (fig. 4). On est cependant gêné dans la pratique lorsque les deux liquides, dont l'un est généralement de l'eau, forment une émulsion persistante, émulsion due soit à une différence de densité insuffisante entre les deux liquides, soit, plus fréquemment, à une tension superficielle trop faible. On arrive parfois à résoudre de telles émulsions soit en ajoutant un des deux liquides, soit en chauffant légèrement, soit en rendant acide la solution aqueuse. Sinon on est obligé de centrifuger ou d'épuiser le liquide à l'état de suspension, comme s'il était en solution homogène (voir p. 8: *Extraction*).

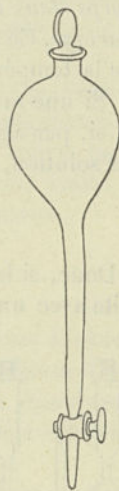


FIG. 4.

ANALYSE D'UN MÉLANGE HOMOGÈNE

Nous ne nous occuperons que des mélanges liquides, les solutions solides et les mélanges gazeux se rencontrant assez rarement dans les laboratoires de chimie organique.

(*) Tandis que les suspensions fines, résolubles au microscope, sont constituées par des grains de l'ordre du μ , les dimensions des *micelles* colloïdales sont de l'ordre de 10 $\mu\mu$.

EXTRACTION OU ÉPUISEMENT

Une telle opération, particulièrement fréquente en chimie organique, consiste à faire passer un corps C, en solution dans un liquide A, dans un autre solvant B non miscible au premier, afin d'isoler le corps C en évaporant le solvant B, choisi à cause de sa volatilité, ou de le séparer d'autres corps auxquels il était mélangé dans la solution primitive. C'est ainsi que par agitation, avec de l'éther, d'une solution aqueuse renfermant un produit minéral et un corps organique, on peut extraire le composé organique. Berthelot et Jungfleisch, qui ont étudié quantitativement ce phénomène du partage d'un corps entre deux solvants non miscibles, ont montré *qu'à l'équilibre, les concentrations du corps dans les deux liquides sont dans un rapport constant dit coefficient de partage*. Ce rapport, caractéristique des deux solvants et du corps, est fonction de la température, mais est indépendant des proportions des deux liquides.

Si une masse m du corps est dissoute dans le volume v_1 du premier solvant et si, par agitation avec le volume v_2 du deuxième, il en passe une masse m_2 en solution, on a :

$$\frac{m_2}{v_2} : \frac{m - m_2}{v_1} = K.$$

Donc, si la solution contient un mélange de deux corps C_1 et C_2 et si on agit avec un liquide B, tel que les coefficients de partage K et K' relatifs à C_1 et C_2 soient l'un grand, l'autre petit, la séparation est presque totale.

Il résulte de ce qui précède que si l'on ne dispose que d'une quantité limitée du liquide d'extraction B, on épuisera beaucoup mieux la solution primitive en répétant plusieurs fois l'opération avec de petites fractions de B qu'en opérant en une seule fois avec la totalité.

Généralement l'épuisement d'une solution aqueuse se réalise au laboratoire par un procédé discontinu en agitant cette solution avec de l'éther, de l'éther de pétrole, du benzène ou du chloroforme. Une fois le solvant arrivé à un état d'équilibre, il doit être remplacé par du solvant pur. Cette agitation est produite à la main en plaçant les liquides dans une ampoule à décantation ou au moyen d'un agitateur mécanique à secousses ou rotatif, comme l'ont préconisé Javillier et de Saint Rat⁽³⁹⁾.

On peut également utiliser des extracteurs continus basés sur le principe du Soxhlet, et appelés *perforateurs*. Les plus simples comprennent deux récipients et un réfrigérant ; le solvant porté à l'ébullition dans un ballon infé-

rieur B se condense dans le réfrigérant R (fig. 5) et retombe dans le récipient A contenant le liquide à épuiser qu'il traverse goutte à goutte en se chargeant de la substance à isoler ; quand il a atteint un certain niveau, il se siphonne dans B et le cycle recommence ; c'est le cas du perforateur de

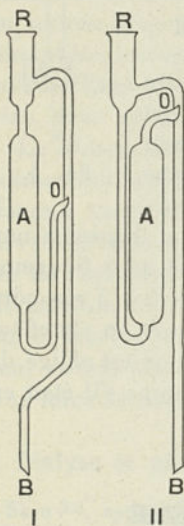


FIG. 5.

Neumann⁽⁴⁰⁾. Ces extracteurs ont été perfectionnés et on en construit actuellement, aussi bien pour l'industrie que pour les laboratoires, fonctionnant avec les solvants moins denses (fig. 5-I) ou plus denses que l'eau (fig. 5-II). La solution à épuiser étant dans une colonne verticale, le solvant y arrive, selon sa densité, à la partie inférieure ou supérieure; après avoir traversé la solution, il s'écoule dans un alambic où il est distillé et le cycle recommence. Citons parmi les appareils de perforation pour laboratoire, ceux de Van Rijn⁽⁴¹⁾, de Winter⁽⁴²⁾, de Fayolle et Normand⁽⁴³⁾, de Kumagawa et Suto⁽⁴⁴⁾.

Dans ces divers types d'appareils, on recueille une solution qui, ayant été au contact de l'eau, est saturée d'humidité; avant de la distiller en vue d'isoler le corps cherché, il est indispensable de la laisser quelque temps au contact d'un sel avide d'eau, insoluble dans le solvant; on utilise généralement du sulfate de sodium anhydre, du carbonate de potassium anhydre ou du chlorure de calcium fondu.

Le procédé d'épuisement peut rendre également des services pour l'analyse immédiate d'un mélange liquide dont les constituants sont inégalement solubles dans un solvant déterminé; il a été, en particulier, utilisé par André⁽⁴⁵⁾, sous le nom de *diffusion fractionnée*, pour l'analyse des huiles; le perforateur qu'il a employé est facile à réaliser dans un laboratoire.

CRISTALLISATION

Lorsqu'une solution renferme un corps cristallisé, on peut arriver à isoler ce dernier soit en évaporant le solvant, soit en le précipitant par addition d'un solvant, miscible au premier, dans lequel il est insoluble, soit en dissolvant dans la solution primitive un sel minéral (relargage), opérations déjà étudiées (voir p. 3).

Si on a affaire à un mélange homogène de deux liquides, on peut parfois provoquer la cristallisation d'un des constituants par un refroidissement énergétique. Lorsqu'on utilise cette méthode, il est bon de se rappeler que l'on peut obtenir soit un mélange eutectique, soit une combinaison cristallisée de deux constituants du mélange, soit enfin des cristaux mixtes si les constituants du mélange sont isomorphes; tout dépend de l'allure du diagramme de solidification du mélange binaire en expérience.

DISTILLATION FRACTIONNÉE

La distillation est utilisée soit pour séparer un corps solide de son solvant, soit pour séparer deux ou plusieurs liquides miscibles, de volatilités différentes. La première opération est très simple et ne nécessite qu'un ballon tubulé, relié à un réfrigérant; signalons qu'on réalise généralement cette séparation dans l'industrie par l'emploi d'appareils à effets multiples, comprenant de trois à cinq alambics où règnent des pressions progressivement décroissantes, la vapeur de l'un servant à chauffer le suivant; on fait ainsi une économie importante de combustible.

La séparation de deux liquides de volatilités très différentes, tels qu'on

note 100° ou plus entre leurs températures d'ébullition par exemple, ne présente pas plus de difficultés. Dans le cas contraire, la séparation est impossible en une seule opération avec un appareil de distillation ordinaire : ballon tubulé ou alambic ; on doit avoir recours à des tubes de fractionnement surmontant le récipient chauffé : l'opération porte le nom de *distillation fractionnée*. Ces appareils de fractionnement doivent être conçus de telle sorte qu'il y ait un contact intime entre les vapeurs qui les parcourent de bas en haut et les liquides descendants ; de la sorte les vapeurs s'enrichissent en produit le plus volatil que l'on peut avoir à l'état de pureté, si le nombre d'éléments est suffisant.

L'étude de la distillation d'un mélange de deux liquides miscibles A et B est facilitée par la connaissance des courbes d'ébullition qui donnent, en fonction de la composition du mélange, la température d'ébullition commençante et la composition des vapeurs émises. A ce point de vue rappelons qu'on peut ramener tous ces mélanges à trois types.

1^o Le point d'ébullition s'élève progressivement depuis la température d'ébullition du corps A jusqu'à celle du corps B (fig. 6) ; la séparation inté-

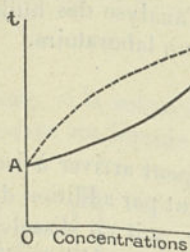


FIG. 6.

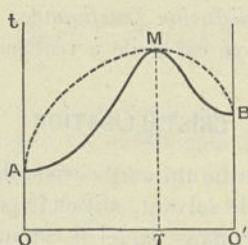


FIG. 7.

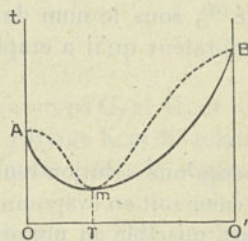


FIG. 8.

grale des deux constituants est alors théoriquement possible par l'emploi d'une colonne renfermant un nombre suffisant d'éléments : c'est le cas de l'eau et de l'alcool méthylique.

2^o La courbe d'ébullition passe par un maximum M, la courbe donnant la composition de la phase vapeur étant tangente à la précédente en M (fig. 7). Dans ce cas, qui est celui de l'eau et de l'acide formique, quelle que soit la concentration du mélange initial, la distillation fractionnée conduit toujours, plus ou moins rapidement, au mélange correspondant au maximum qui bout à point fixe et distille alors comme un corps pur. Un tel mélange, dit *azéotrope*, se distingue d'un liquide pur par ce fait qu'il ne bout plus à point fixe sous une pression différente.

3^o La courbe d'ébullition présente un minimum *m* (fig. 8) comme dans le cas de l'eau et de la pyridine ou de l'eau et de l'alcool éthylique. Là encore, la séparation complète des deux constituants est impossible à réaliser. Il commence toujours par passer à point fixe le mélange azéotrope correspondant au minimum, puis la température s'élève et, selon que le point représentatif du mélange initial est à gauche ou à droite de *m*, elle tend vers OA ou vers OB qui correspondent à l'un ou à l'autre des deux constituants purs.

Principaux types d'appareils de fractionnement. — L'industrie utilise, pour le fractionnement des mélanges liquides, des colonnes à plateaux métalliques qui comprennent des cônes ou cloches de barbotage DE, destinées à assurer le contact entre les vapeurs et le liquide, et des trop-pleins C par lesquels le liquide s'écoule (fig. 9). Entre la colonne et le réfrigérant se trouve généralement un condenseur (appelé aussi rétrogradateur, déflegmateur ou analyseur) qui ne laisse passer que les fractions les plus volatiles, le liquide condensé retombant sur les plateaux.

Dans les laboratoires on emploie presque uniquement des appareils en verre, plus ou moins perfectionnés, et le chimiste n'a que l'embaras du choix, aussi bien pour les colonnes de rectification que pour les réfrigérants.

Parmi ces derniers citons les réfrigérants de Liebig ou d'Étaix à tube condensateur droit (fig. 10-I), ceux d'Allihn à tubes à boules (fig. 10-II), ceux munis d'un condensateur à serpentin (fig. 10-III), ceux de Vigreux qui renferment un tube à pointes, ceux à double circulation d'eau, ceux de Soxhlet, enfin, qui sont constitués par deux sphères concentriques, l'eau circulant dans la sphère intérieure (fig. 10-IV).

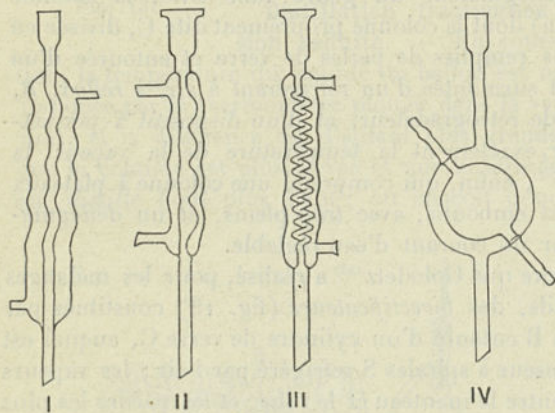


FIG. 10.

Les colonnes les plus employées sont le tube à serpentin de Schlösing (fig. 11-I), le tube à boules de Würtz, le tube de Glinsky, avec sphères de verre pour obturer les boules et faciliter le barbotage, qui est muni d'un trop-plein (fig. 11-II), le tube à boules de Le Bel et Henninger avec paniers de platine et trop-plein (fig. 11-III), le tube à barboteur d'Otto (fig. 11-IV), le tube à pointes de Vigreux (fig. 11-V), chaque étage de pointes formant plateau, les tubes à spirales de Widmer⁽⁴⁶⁾, de Crismer (fig. 11-VI) et de Hahn⁽⁴⁷⁾ dans lesquels les vapeurs et le liquide suivent un chemin hélicoïdal entre deux cylindres concentriques, guidés par un fil de cuivre ou de verre enroulé en hélice, enfin, les tubes à remplissage (perles de verre, réseau de verre en torsade, petits anneaux de Raschig).

L'étude systématique de la puissance des diverses colonnes de fractionnement a été faite en particulier par Meyer⁽⁴⁸⁾ et par Moore⁽⁴⁹⁾, mais il a été

constamment remarqué que, toutes choses égales d'ailleurs, les séparations effectuées sont meilleures dans l'industrie que dans les laboratoires, tant à cause des grandes quantités de liquide traitées que, par suite, de la plus grande

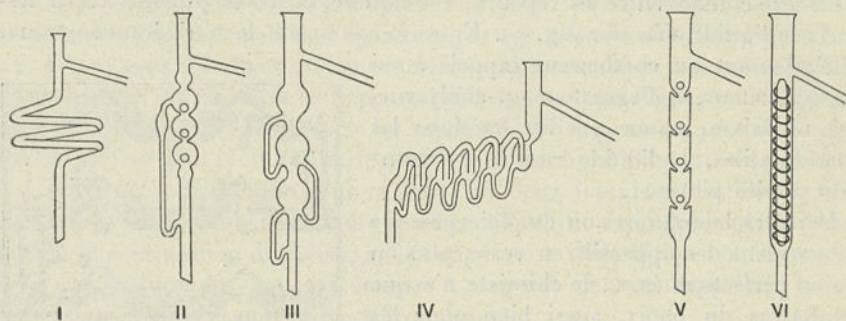


FIG. 11.

hauteur des colonnes. C'est pour cette raison que ces dernières années les chimistes ont cherché à réaliser, pour les laboratoires, des tubes de fractionnement calqués sur les appareils industriels et munis comme eux de déflegmateurs ; les résultats obtenus ont été encourageants. Citons l'appareil de Barillot constitué par une colonne de Le Bel associée à un déflegmateur du genre tube Otto, la colonne Robert⁽⁵⁰⁾ (fig. 12) dont la colonne proprement dite C, divisée en plusieurs sections remplies de perles de verre et entourée d'un matelas d'air, est surmontée d'un réfrigérant à air, à reflux, R, qui joue le rôle de rétrogradateur, et d'un dispositif T permettant de mesurer exactement la température de la vapeur, la colonne Dupont⁽⁵¹⁾, enfin, qui comprend une colonne à plateaux en toile de nickel emboutie, avec trop-pleins, et un déflegmateur réfrigéré par un courant d'eau réglable.



FIG. 12.

Signalons encore que Golodetz⁽⁵²⁾ a réalisé, pour les mélanges de liquides volatils, des *birectificateurs* (fig. 13) constitués par un tube à boules B entouré d'un cylindre de verre C, auquel est adapté un condenseur à spirales S réfrigéré par l'air ; les vapeurs passent d'abord entre le manteau et le tube, et les parties les plus volatiles du liquide condensé viennent se rectifier en s'écoulant dans le tube à boules.

Pour la distillation fractionnée de petites quantités de matières, différents dispositifs ont été envisagés ; mentionnons les appareils de *micro-distillation* de Gawalowski⁽⁵³⁾, de Lanyar et Zechner⁽⁵⁴⁾.

Dans ces divers appareils, la température des éléments du tube va en décroissant du premier au dernier, et ces températures augmentent au fur et à mesure que le liquide s'épuise dans le constituant le plus volatil. Rosanoff⁽⁵⁵⁾ et ses élèves ont étudié la distillation fractionnée dans des colonnes maintenues à température constante par circulation d'eau ou de vapeur dans un manchon extérieur ; conformément à

la théorie, ils ont pu vérifier que, dans la *distillation isothermique* d'un mélange binaire ne présentant pas d'azéotrope, la composition du distillat est fixe et identique à celle de la vapeur dégagée par le mélange qui bout à la température constante réalisée. Les colonnes de Golodetz (fig. 13) et celle de Hempel avec manchon (fig. 14) répondent sensiblement à ces conditions.

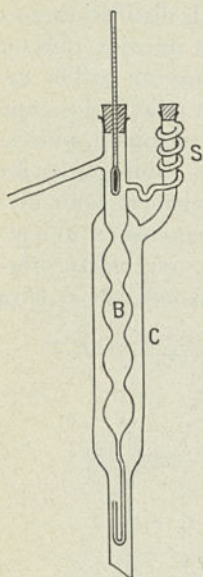


FIG. 13.

Sur un tout autre principe est basé le tube à fractionnement de Chenard⁽⁵⁶⁾; l'auteur a eu l'idée d'utiliser le travail des vapeurs contre la pression extérieure pour obtenir, dans des conduits de grande longueur et de faible capacité, des fractionnements très rapides, donc sensiblement *adiabatiques*. Le tube qu'il a imaginé à cet effet est une espèce de long serpentín de Schlösing S, placé horizontalement et muni de trop-pleins O (fig. 15). Le liquide reflue sur le ballon B par le tube incliné L, et les vapeurs se rendent en R dans le réfrigérant.

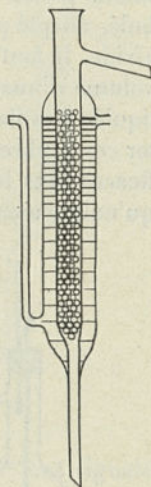


FIG. 14.

Distillation fractionnée sous pression réduite. — En cours de distillation,

la température du liquide du ballon est notablement supérieure à celle indiquée par le thermomètre plongé dans la vapeur qui se rend au réfrigérant, et la différence est d'autant plus grande que la colonne est plus élevée et que le liquide qui distille bout plus haut; on conçoit donc

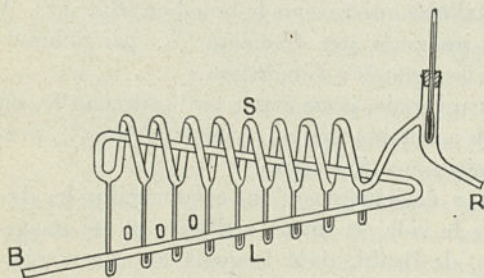


FIG. 15.

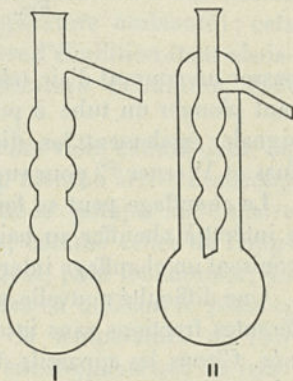


FIG. 16.

qu'il est indispensable, dans le cas des mélanges de liquides peu volatils, de réduire la hauteur de l'appareil et d'atténuer le refroidissement des vapeurs. C'est ce qu'ont fait Ladenburg et Tichwinski⁽⁵⁷⁾ qui utilisent, le premier, un ballon tubulé dont le col a la forme d'une colonne à boules (fig. 16-I), le

Bibl. p. 23.

[H. PARISELLE]

second, un tube à boules situé à l'intérieur du col du ballon (fig. 16-II). Mais généralement, pour éviter la décomposition possible des liquides, on préfère abaisser la température de distillation en opérant sous pression réduite.

En principe, les appareils de fractionnement décrits pour la distillation sous pression normale peuvent être utilisés lorsqu'on opère dans un vide plus ou moins poussé ; il suffit de recueillir le liquide condensé dans un ballon tubulé, adapté par un bouchon à l'extrémité du réfrigérant et relié à la pompe à vide. Il faut cependant remarquer que : plus la pression diminue, plus le volume d'une même quantité de vapeur augmente, plus les soubresauts du liquide bouillant sont violents. Les artifices employés généralement pour éviter ces soubresauts (perles de verre, morceau de porcelaine poreuse) sont inefficaces dans le vide, la provision d'air étant vite épuisée ; on utilise presque uniquement la méthode préconisée par Dittmar et qui consiste à faire

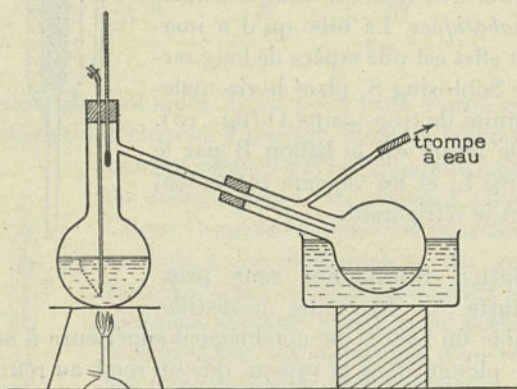


FIG. 17.

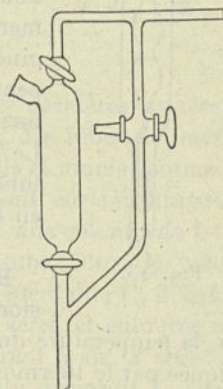


FIG. 18.

passer un courant d'air très faible mais continu à travers le liquide, en y faisant plonger un tube à pointe capillaire qui traverse le bouchon (fig. 17). A signaler également les dispositifs imaginés par Germann⁽⁵⁸⁾, par Schmal-fuss et Werner⁽⁵⁹⁾ pour supprimer les retards à l'ébullition.

Le chauffage peut se faire à feu nu mais, pour éviter toute surchauffe, on a intérêt à chauffer au bain d'huile ; certains même, comme Dufton⁽⁶⁰⁾, préconisent un chauffage interne par résistance électrique.

Une difficulté nouvelle se présente également si l'on veut recueillir les différentes fractions sans interrompre le vide, et divers artifices ont été imaginés. Citons les appareils de Pauly, de Brühl, dans lesquels les divers récipients sont amenés successivement sous l'extrémité du tube d'écoulement par une rotation de l'ensemble, et divers modèles dus à Bertrand (fig. 18), André⁽⁶¹⁾, Delaby et Charonnat⁽⁶²⁾ qui, par l'emploi de deux capacités et de plusieurs robinets, permettent d'isoler, dans l'une des capacités, la fraction qui vient de s'écouler et de la recueillir sans laisser rentrer l'air dans le reste de l'appareil.

Quant aux tubes de fractionnement eux-mêmes, ils ne diffèrent pas en

principe des colonnes déjà vues; tout au plus présentent-ils une légère modification pour* permettre le passage du tube de rentrée d'air. C'est dans ce but que Claissen (fig. 19-I) puis Vigreux (fig. 19-II) ont donné aux ballons tubulés et aux tubes à pointe des formes spéciales. Une étude comparée de la puissance de quelques colonnes à fractionner, lors de la distillation dans le vide, a été faite par Smith⁽⁶³⁾.

Lorsqu'on effectue une seule distillation, il est indispensable de brancher sur l'appareil un manomètre à mercure de manière à noter la pression sous laquelle on l'effectue; en effet, la température d'ébullition d'un liquide varie beaucoup avec la pression de distillation, d'autant plus que cette pression est basse; les températures mesurées n'ont donc de sens que si elles sont accompagnées des pressions correspondantes. Rechenberg et Brauer⁽⁶⁴⁾ ont signalé les principales causes d'erreurs relatives aux déterminations des températures d'ébullition sous pression réduite.

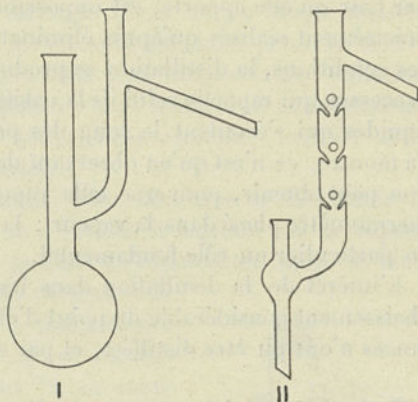


FIG. 19.

Distillation dans les grands vides. — Avec les trompes à eau, le plus souvent utilisées dans les distillations sous pression réduite, on ne peut, à cause de la tension de la vapeur d'eau, obtenir une pression inférieure à une dizaine de millimètres de mercure (de 8 à 15 selon la température ambiante); cela suffit du reste dans la majorité des cas, la température d'ébullition étant abaissée d'une centaine de degrés par rapport à la température d'ébullition normale, si celle-ci est comprise entre 100° et 200°.

Si l'on veut un vide plus grand, se rapprochant des vides cathodiques, on peut utiliser des pompes ou des trompes à mercure, mais on arrive beaucoup plus rapidement au résultat cherché par l'emploi de la pompe moléculaire de Gaede ou des pompes à condensation en quartz, comme celles de Langmuir⁽⁶⁵⁾, de Volmer⁽⁶⁶⁾ et de Dunoyer, lesquelles exigent, pour fonctionner, un vide préalable. On peut aussi obtenir de grands vides en utilisant le pouvoir adsorbant du charbon divisé pour les gaz (*), à la température de l'air liquide, comme l'ont fait Wohl⁽⁶⁸⁾ et Lewin⁽⁶⁹⁾ ou encore, ainsi que l'a indiqué Erdmann⁽⁷⁰⁾, en balayant l'air de l'appareil à distiller au moyen d'un courant de gaz carbonique, faisant le vide approché et condensant le gaz restant par refroidissement d'une région, à l'aide de l'air liquide (**). Par ces divers

(*) Le charbon actif donnant des risques d'explosion, Anschütz⁽⁶⁷⁾ préconise l'emploi d'un gel de silice, comme substance adsorbante.

(**) Pour plus de détails on pourra consulter la monographie de Hansen⁽⁷¹⁾ sur la distillation, p. 542.

procédés on arrive à des pressions de l'ordre de $\frac{1}{100}$ millimètre de mercure, pression que l'on mesure par une jauge de MacLeod.

Il est bien évident que l'emploi de toute substance, facilitant l'ébullition par l'air qu'elle apporte, est impossible avec de tels vides, lesquels ne sont précisément réalisés qu'après élimination de la totalité de l'air adsorbé. Dans ces conditions, la distillation se produit ici sans formation de bulles, par un processus qui rappelle celui de la caléfaction, et on voit simplement des veines liquides qui s'écoulent le long des parois du récipient; ainsi que Krafft⁽⁷²⁾ l'a montré, ce n'est qu'en observant des prescriptions bien déterminées que l'on peut obtenir, pour une telle vaporisation, une indication constante du thermomètre placé dans la vapeur; la hauteur de la colonne de vapeur joue en particulier un rôle fondamental.

L'intérêt de la distillation dans les grands vides est de donner lieu à un abaissement considérable du point d'ébullition (200° à 300°); certaines substances n'ont pu être distillées, et par suite purifiées, que par cette technique.

Entraînement à la vapeur. — De nombreux corps organiques, insolubles dans l'eau et qui ne sont pas distillables sans décomposition sous la pression atmosphérique, peuvent être purifiés par distillation, sans l'emploi du vide; on utilise dans ce but leur propriété d'être entraînés par la vapeur d'eau, sans altération.

Ce phénomène d'entraînement s'explique en remarquant que la pression de vapeur d'un mélange de deux liquides non miscibles est égale à la somme des pressions maximum qu'aurait chaque corps s'il était seul; le mélange, à condition qu'il soit bien agité, entrera donc en ébullition à une température telle que la somme des pressions maximum soit égale à la pression atmosphérique; cette température sera, par suite, inférieure à la température d'ébullition du liquide le plus volatil. Quant au mélange qui distille, sa composition est invariable et ne dépend pas, en particulier, des proportions relatives des deux constituants A et B. Si m_1 et m_2 sont les masses respectives de A et de B qui distillent simultanément dans un temps donné t ; si p_1 et p_2 , d_1 et d_2 , M_1 et M_2 sont les tensions maximum, les densités de vapeur et les masses moléculaires respectives de ces corps, on a, en désignant par V le volume de vapeur produit pendant le temps t :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{Vad_1p_1}{Vad_2p_2} = \frac{p_1M_1}{p_2M_2}, \quad \text{puisque :} \quad \frac{M_1}{M_2} = \frac{d_1}{d_2}.$$

Dans le cas particulier de l'entraînement à la vapeur d'eau, on voit que la distillation s'effectuera au-dessous de 100°, ce qui peut être intéressant si le corps à entraîner ne peut être distillé seul sous la pression atmosphérique; d'autre part, la formule précédente montre que la proportion de substance entraînée sera d'autant plus grande que sa masse moléculaire et que sa tension maximum à 100° seront plus considérables.

Pour entraîner un corps à la vapeur, opération qui se pratique couram-

ment aussi bien au laboratoire que dans l'industrie, on introduit le mélange qui le contient dans un ballon ou une chaudière, avec de l'eau ; on porte à l'ébullition, puis on injecte de la vapeur d'eau dans le mélange liquide, par un tube plongeant. En condensant, grâce à une réfrigération convenable, la vapeur mixte qui se dégage, on obtient un mélange d'eau et du corps cherché qu'une décantation ou une extraction par un solvant convenable permet d'isoler.

L'injection de vapeur d'eau est indispensable pour maintenir une agitation constante dans la masse ; sinon, les liquides ayant tendance à se superposer par ordre de densité, on aurait des soubresauts violents, surtout si le liquide contient un précipité en suspension.

Lorsque le corps est difficilement volatil, pour atteindre et maintenir la température d'ébullition du mélange, on a intérêt à injecter de la vapeur d'eau surchauffée, surchauffée que l'on produit en intercalant entre le récipient producteur de la vapeur et celui où se trouve le corps à entraîner un serpentín, porté à température convenable. Pour une telle opération, il est recommandé d'employer les ballons de Ziegler ⁽⁷³⁾, en verre très résistant et de forme appropriée.

On peut même, pour les substances très peu volatiles et décomposables, combiner l'influence du vide à celle de l'entraînement. C'est ce qui est réalisé dans l'industrie des huiles minérales de graissage et c'est ce qu'ont fait également, au laboratoire, Harries et Haarmann ⁽⁷⁴⁾ qui injectent de la vapeur surchauffée dans leur appareil à distiller sous pression réduite.

Pozzi-Escot ⁽⁷⁵⁾ a indiqué un appareil pratique pour les entraînements de petites quantités de matières ; la substance est placée dans un tube plongé dans le ballon producteur de vapeur, laquelle est amenée au sein de la substance par un tube étroit (fig. 20). Cet appareil est à recommander pour les recherches microchimiques.

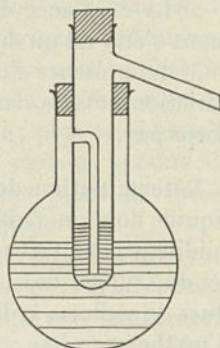


FIG. 20.

IDENTIFICATION DES CORPS PURS PAR LA DÉTERMINATION DE LEURS CONSTANTES PHYSIQUES

CRITÉRIUMS DE PURETÉ

Grâce aux divers procédés d'analyse immédiate qui viennent d'être passés en revue, on peut arriver à isoler les divers constituants d'un mélange complexe. Chacun de ces constituants est un *corps pur* ou une *espèce chimique* si, en le soumettant aux procédés de séparation précédents, il reste identique à lui-même (*).

(*) La définition théorique précise des corps purs, à la lumière de nos connaissances actuelles, sera donnée plus loin par M. Timmermans.

Les corps organiques purs, comme du reste toutes les espèces chimiques définies, sont caractérisés :

1° Par la constance de la composition, et nous verrons, plus loin, quelles sont les méthodes employées pour déterminer celle-ci ;

2° Par la constance de leurs propriétés chimiques.

Nous allons donner le principe de la détermination de ces diverses constantes grâce auxquelles on peut identifier un composé défini, en insistant particulièrement sur celles qui sont le plus fréquemment utilisées pour s'assurer de la pureté des composés organiques, à savoir la *température d'ébullition*, pour les liquides, et la *température de fusion* (*) pour les solides. Si l'on choisit ces deux constantes physiques comme critères de pureté, c'est pour les raisons suivantes :

1° La détermination des deux températures, comme nous allons le voir, se fait rapidement et ne nécessite pas un outillage complexe ;

2° La constance de ces températures pendant toute la durée du changement d'état est un des critères les plus certains de la pureté du corps ;

3° La présence d'une impureté, même en proportion très faible, amène une variation notable dans le point de fusion et dans le point d'ébullition d'un corps pur.

Détermination de la température d'ébullition d'un liquide ().** — Le liquide dont on veut vérifier la pureté est d'abord privé de toute trace d'humidité par contact avec des déshydratants convenables : chlorure de calcium fondu, sulfate de sodium anhydre, carbonate de potassium desséché, amidure de sodium, sodium, etc. On l'introduit dans un petit ballon tubulé muni d'un thermomètre et relié à un réfrigérant, et on le distille lentement, en plaçant dans le ballon un fragment de porcelaine poreuse pour éviter un retard à l'ébullition ; la fixité du thermomètre pendant toute la durée de la distillation est une garantie de la pureté du liquide (***) .

Si le liquide bout à une température élevée et risque de se décomposer, on le distille sous pression réduite ; il faut alors s'assurer simultanément de la constance de la pression et de celle de la température d'ébullition.

Détermination du point de fusion (**).** — Les corps organiques solides étant généralement obtenus par cristallisation, il est indispensable, avant de déterminer leur point de fusion, d'éliminer toute trace du solvant et de dessécher soigneusement (****). A cet effet, le corps en expérience est placé dans une étuve chauffée à température convenable ou dans un exsiccateur à

(*) Il faut remarquer que certains composés organiques doués de *polymorphisme* présentent plusieurs points de fusion.

(**) On pourra consulter, sur ce sujet, une monographie de Hansen⁽⁷⁶⁾ qui s'occupa particulièrement des mesures sous pression réduite.

(***) Il y a exception cependant pour les mélanges azéotropiques qui, bien que distillant à point fixe, ne sont pas des composés définis (voir page 10).

(****) Voir Kempf⁽⁷⁷⁾.

(*****) Au sujet des principaux procédés de dessiccation, on pourra consulter une monographie de Steinkopf⁽⁷⁸⁾.

vide contenant de l'acide sulfurique. On devra s'assurer que la température de fusion ne varie pas après une nouvelle cristallisation, car une élévation du point de fusion indiquerait que la purification a été incomplète; en outre, cette vérification permet d'éviter la confusion entre un corps pur et un mélange eutectique qui, lui aussi, fond à point fixe, mais est modifié par une cristallisation nouvelle.

La meilleure méthode pour déterminer le point de fusion d'un corps consiste à le chauffer en y plongeant le réservoir d'un thermomètre; mais elle est rarement employée car elle nécessite une vingtaine de grammes de la substance.

On utilise le plus souvent la méthode dite du *tube capillaire*. Des traces de la substance sèche, finement pulvérisée, sont introduites dans un tube en verre mince — de 1 millimètre de diamètre environ, fermé à une extrémité — en une couche de 3 millimètres de hauteur environ. Le tube est alors assujéti au thermomètre de manière que la substance soit à la hauteur du réservoir, et le tout est placé dans un bain d'acide sulfurique concentré ou d'huile de vaseline que l'on chauffe progressivement. On note ensuite les indications du thermomètre lors du commencement de la fusion et au moment où la substance est devenue claire et transparente; plus cet intervalle est petit, plus la garantie de pureté est grande. Selon certains auteurs⁽⁷⁹⁾, c'est le début de la fusion que l'on doit prendre comme point de fusion véritable; d'autres, au contraire, notent la température finale.

En dehors des corps qui présentent un point de fusion réel, il en existe un assez grand nombre qui se décomposent au moment de la fusion. Parmi ceux-ci, certains sont détruits à l'état de matières goudroneuses à une température caractéristique; d'autres se décomposent suivant une réaction bien définie, parfois équilibrée et, dans ce cas, ils fondent à une température déterminée et se solidifient à la même température. Pour ces diverses substances, contrairement à ce qui a été dit plus haut, il y a généralement intérêt à produire un chauffage rapide pour limiter la décomposition; en outre, la substance doit être placée dans un tube fermé aux deux extrémités^(*).

Les appareils utilisés pour l'application de la méthode du tube capillaire sont de divers types. Au début, on plongeait directement le thermomètre et son tube dans le bain liquide. Anschütz et Schulz⁽⁸⁰⁾ préfèrent les introduire dans un tube à essais vide, plongé dans l'acide sulfurique; le thermomètre et la substance étant chauffés dans un bain d'air, la température s'égalise beaucoup plus rapidement. Graebe⁽⁸¹⁾ utilise un appareil analogue, mais remplit le tube à essais avec de l'acide sulfurique.

Thiele⁽⁸²⁾, Anthez⁽⁸³⁾ et Stolzenberg⁽⁸⁴⁾ préfèrent assurer l'égalisation de la température en produisant une circulation de liquide chaud par thermosiphon (fig. 21). Sando⁽⁸⁵⁾ a perfectionné l'appareil de Thiele en

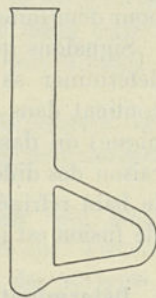


FIG. 21.

(*) Ce dispositif doit être également employé pour les substances facilement sublimes.

remplaçant l'acide sulfurique par un mélange d'acide et de bisulfate de potassium, qui permet d'atteindre une température plus élevée, et en chauffant électriquement. Enfin de nombreux expérimentateurs^(86, 87, 88, 89) ont réalisé des appareils dans lesquels tout le mercure du thermomètre est à la même température que le bain, ce qui évite la correction de la colonne émergente.

Dans le cas des corps présentant un point de fusion élevé, on peut utiliser, pour le chauffage, un bain métallique fondu⁽⁹⁰⁾, mais il est plus pratique d'employer une masse de cuivre ou de laiton chauffée. L'appareil de Thiele⁽⁹¹⁾ est constitué par un bloc de cuivre dans lequel sont creusées deux cavités ; l'une reçoit le thermomètre, l'autre la substance. L'observation de la fusion se fait par une ouverture ménagée dans la masse de métal.

Pour enregistrer automatiquement la température de fusion, on a songé depuis longtemps à utiliser le courant électrique ; il suffit de placer dans le tube, au-dessus de la substance, une goutte de mercure qui, lors du ramollissement, descend et vient fermer le circuit d'une pile grâce à deux fils de platine dont les extrémités sont voisines. Le courant peut non seulement servir à annoncer la fusion, comme l'indique Christomanos⁽⁹¹⁾, mais encore à arrêter le chauffage, un thermomètre à maxima donnant alors la température cherchée ; c'est ce qu'ont réalisé, dans leurs appareils respectifs, Dubosc⁽⁹³⁾, Mac Mullin⁽⁹⁴⁾ et Wallace⁽⁹⁵⁾.

Tous les appareils dont nous venons de parler utilisent des tubes étroits dans lesquels on place la substance en expérience. Il est possible de déterminer la température de fusion d'un corps en déposant des parcelles solides sur une surface métallique chauffée, de température connue à chaque instant ; on note le moment où elles se liquéfient. On peut, par exemple, employer un bain de mercure dans lequel plonge un thermomètre, ou utiliser le bloc Maquenne⁽⁹⁶⁾, formé d'un parallélépipède en laiton, chauffé par une rampe à gaz, à la surface duquel se trouvent de petites cavités où l'on dépose la substance ; le thermomètre est placé horizontalement dans un canal qui traverse le bloc. Ces deux appareils sont particulièrement avantageux pour déterminer la température de fusion instantanée des substances instables.

Signalons que, dans le cas d'une substance liquide, on peut essayer de déterminer sa température de congélation en plongeant un tube qui la contient dans un mélange réfrigérant (glace et sel, acétone et neige carbonique) ou dans l'air liquide. Par suite du phénomène de surfusion et en raison des différences de température parfois considérables qui existent entre le bain réfrigérant et le liquide intérieur, la détermination exacte du point de fusion est ici très délicate.

Détermination de la densité des liquides. — Si la détermination de la densité des vapeurs joue un rôle important pour la détermination du poids moléculaire des substances volatiles (voir p. 63), celle de la densité des liquides est également intéressante à plusieurs points de vue. C'est d'abord une constante physique indispensable pour caractériser un corps ; en outre, elle joue un rôle important dans certaines recherches sur la constitution des corps. On peut :

1° Déterminer directement le poids p d'une certaine quantité de liquide et le poids p' d'un même volume d'eau à la même température t ;

2° Mesurer les poussées p et p' qu'éprouve un solide lorsqu'on le plonge successivement dans le liquide étudié et dans l'eau, tous deux maintenus à t' . Si e_t est la masse spécifique de l'eau à t' et d_t la densité du liquide, on a dans les deux cas :

$$d_t = \frac{p}{p'} \times e_t.$$

Pour appliquer la première méthode, on se sert soit d'un flacon surmonté d'un tube étroit, marqué d'un trait où on doit réaliser l'affleurement (fig. 22-I), soit d'un petit récipient cylindrique en verre, à goulot étroit, appelé *pycnomètre* (fig. 22-II) que l'on remplit avec le liquide en le maintenant un certain temps à température fixe ; on introduit alors dans le goulot un bouchon à émeri ou un thermomètre formant bouchon, en évitant la présence de bulles d'air. Le récipient ainsi préparé est pesé et fournit, connaissant le poids du récipient vide, le poids du liquide. On remplit alors le pycnomètre d'eau pure, après l'avoir rincé avec soin, et on le pèse à nouveau. On a ainsi tous les éléments pour déterminer la densité.

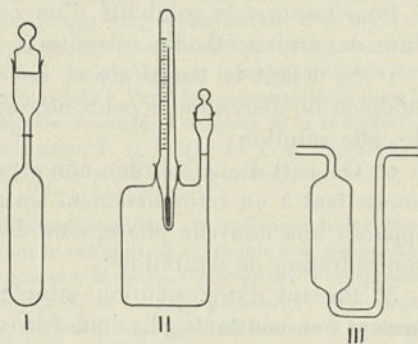


FIG. 22.

Un tel appareil ne peut servir que pour des déterminations faites à 0° ou à la température ordinaire. Pour obtenir des densités à des températures relativement élevées (100° par exemple), on utilise le pycnomètre d'Ostwald (fig. 22-III) que l'on introduit dans un thermostat réglé et qu'on remplit de liquide à la température correspondante. On ferme alors les deux ouvertures, on sort le pycnomètre du bain, et on le pèse lorsqu'il a pris la température ambiante.

Pour déterminer la densité d'un liquide par la méthode de la poussée, on a recours soit aux aréomètres à poids constant, soit à une balance aérostique dont le type le plus courant est la *balance de Mohr*.

L'usage de ces divers instruments est trop répandu pour que nous insistions ; signalons seulement qu'ils nécessitent une quantité assez grande de liquide et qu'on les emploie principalement pour l'examen des solvants, des réactifs et des produits industriels, tandis que les pycnomètres sont plutôt des appareils de laboratoire qui, nécessitant peu de liquide, servent surtout pour les produits synthétiques.

Détermination de la solubilité d'un corps (*). — La mesure de la solubilité est parfois utilisée pour l'identification des corps, notamment des

(*) Voir Rheinboldt (97).

combinaisons décomposables par la chaleur et des sels d'acides organiques pour lesquels les points de fusion et d'ébullition ne peuvent être déterminés ; elle permet également de distinguer certains isomères optiques.

On peut être conduit à déterminer la solubilité des solides dans les liquides, la solubilité réciproque de deux liquides ou la solubilité des gaz dans les liquides ; le premier cas est de beaucoup le plus fréquent. Les résultats de ces déterminations sont, le plus souvent, donnés par la masse de substance soluble dans 100 grammes de solvant ; dans le cas de la solubilité des liquides, cependant, on calcule la masse de la substance dissoute dans 100 grammes de la solution saturée. On représente par un graphique la variation de la solubilité avec la température.

Pour mesurer la solubilité d'un corps dans un liquide, on peut utiliser l'une des trois méthodes suivantes :

1° Se fixant la température, on réalise une solution saturée du corps étudié et on détermine le poids du résidu de l'évaporation d'un volume donné de cette solution ;

2° On part d'une solution non saturée, de concentration connue, et, en la soumettant à un refroidissement lent, on détermine la température à laquelle apparaît une nouvelle phase, c'est-à-dire la température qui correspond à la concentration de saturation ;

3° Partant d'une solution saturée à une température déterminée, on mesure une constante physique (densité, indice de réfraction, pouvoir rotatoire, conductibilité électrique...) qui est fonction de la concentration et qui en donne par suite une détermination.

CAS DES SOLIDES. — La première méthode est presque toujours employée pour la mesure de la solubilité des solides. Victor Meyer⁽⁹⁸⁾ conseille de dissoudre la substance finement pulvérisée dans le solvant chaud (20 à 30 centimètres cubes) ; la dissolution effectuée, le vase à réaction est placé dans un grand bécber contenant de l'eau froide. On agite vivement, on laisse reposer une ou deux heures et on agite, de nouveau, la solution et l'eau du bécber dont on note la température. On filtre dans une capsule tarée la quantité de solution nécessaire et on détermine le résidu d'évaporation.

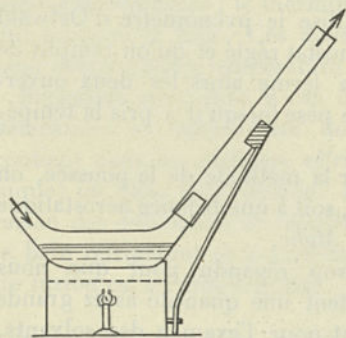


FIG. 23.

Comme, dans l'évaporation au bain-marie, les dernières traces de solvant sont très difficiles à chasser, Trevor⁽⁹⁹⁾ propose des tubes courbés vers le haut et munis d'une cheminée d'aspiration ; la forme de l'appareil permet d'éviter les pertes par projection (fig. 23).

Pour les solvants assez facilement volatils, Schiff⁽¹⁰⁰⁾ utilise une capsule de platine à moitié remplie de sable calciné sur lequel on verse la solution à titrer, de telle sorte que celle-ci ne dépasse pas le niveau du sable.

Dans le cas de solvants très volatils, on emploie des pipettes munies de robinets aux deux extrémités, ou la pipette de Landolt⁽¹⁰¹⁾.

Pour les substances difficilement solubles, on peut partir de masses pesées de substance et de solvant et, après avoir réalisé l'équilibre de solubilité, déterminer la perte de poids de la substance solide par filtration à travers un creuset de Gooch.

Signalons enfin les appareils de Victor Meyer⁽¹⁰²⁾, de Reicher et van Deventer⁽¹⁰³⁾, de Forbes⁽¹⁰⁴⁾, destinés à la mesure des solubilités aux températures élevées.

SOLUBILITÉ RÉCIPROQUE DE DEUX LIQUIDES (*). — Lorsque deux liquides présentent le phénomène de *miscibilité partielle* ou de *solubilité réciproque*, les deux phases liquides qui coexistent en équilibre sous la pression atmosphérique ont, conformément à la règle des phases, une composition bien déterminée pour chaque température. On peut donc tracer une double courbe de solubilité reliant la composition des phases à la température; ces deux courbes se raccordent en un point à tangente parallèle à l'axe des concentrations dont les coordonnées sont caractéristiques du système binaire envisagé. Au-dessus de la température de ce point, dite température critique de dissolution ou T. C. D. (K. L. T. en allemand) les deux liquides sont miscibles en toutes proportions; ce point est dit *critique*, parce que les deux phases en équilibre y deviennent identiques.

Les points extérieurs à la courbe de solubilité correspondent aux mélanges homogènes; ayant réalisé un tel mélange par chauffage, si on le refroidit, il se trouble à la température correspondant au point d'intersection de la courbe avec la droite représentant la composition du mélange en expérience: c'est le *point de trouble* de ce mélange particulier. Réciproquement, en chauffant ce mélange à deux phases, il devient homogène et limpide à la température du point de trouble. C'est précisément en déterminant les points de trouble correspondant aux divers mélanges du binaire que l'on construit sa courbe de solubilité réciproque.

La *température critique de dissolution* d'un système binaire étant caractéristique de ses constituants, il en résulte que cette constante peut être utilisée pour les identifier; sa détermination peut également servir à reconnaître la pureté d'un produit en l'associant à un autre liquide convenablement choisi. Louïse⁽¹⁰⁷⁾, Vèzes⁽¹⁰⁸⁾, Chavanne et Simon⁽¹⁰⁹⁾ ont montré tout l'intérêt qu'on pouvait attendre de ce procédé dans les analyses industrielles. La détermination de la T. C. D. d'un binaire exigeant le tracé complet de la courbe de miscibilité partielle, il y a avantage à caractériser les constituants par le *point de trouble* correspondant à un mélange déterminé; dans les laboratoires d'analyse, on prend généralement le mélange à volumes égaux, particulièrement commode à réaliser.

Remarque. — Les propriétés optiques (indice de réfraction, pouvoir rotatoire) sont fréquemment utilisées pour identifier et caractériser les corps purs, mais ces constantes physiques, en relation étroite avec la structure moléculaire des composés organiques, seront étudiées plus loin (voir t. II).

Analyse immédiate et identification physique des corps purs. — Bibliographie.

(1) BAUER. Ausfällen und aussalzen. Die Methoden der organischen Chemie. 1921. Thieme, Leipzig. 314 à 335. — (2) KULLMANN. Z. anal. Chem. 1927-72-20. — (3) HAGEN. Chem. Ztg. 1921-45-19. — (4) SIMON. Chem. Ztg. 1921-45-592. — (5) METZ. Z. anal. Chem. 1928-73-219. — (6) RADEMACHER. Chem. Ztg. 1902-26-1177. — (7) ARON. Biochem.

(*) Consulter le Mémoire de Rothmund⁽¹⁰⁵⁾ et la thèse de M^{lle} Schlegel⁽¹⁰⁶⁾.

[H. PARISELLE]

Ztg. 1913-50-386. — (8) PINKUS. Biochem. Ztg. 1914-60-311. — (9) SCHMALLFUSS et WERNER. J. prakt. Chem. 1924-108-355.

(10) HOLMES. Ind. Eng. Chemistry. 1928-20-888. — (11) COLLET. Bull. Soc. Chim. Biol. 1925-5-939. — (12) KEMPF. Sublimieren. Meth. org. Chem. 1921. Thieme. Leipzig. 602 à 644. — (13) LANDOLT. Ber. 1885-18-57. — (14) BRÜHL. Ber. 1889-22-238. — (15) RÜBER. Ber. 1900-33-1655. — (16) KEMPF. Ber. 1906-39-3722. — (17) KEMPF. Z. anal. Chem. 1923-62-284. — (18) MORVILLEZ et DUFOORT. Bull. Soc. Pharm. Bordeaux. 1928-66-154. — (19) WAGENAAR. Z. anal. Chem. 1929-79-44.

(20) KRAFFT. Ber. 1896-29-2240. — (21) PRAUSNITZ. Chem. Ztg. 1924-48-109. — (22) BAUER. Abpressen und Abschleudern. Méth. org. Chem. 1921. Thieme. Leipzig. 377 à 386. — (23) HEMPEL. Ber. 1885-18-1434. — (24) SKAN. Chemistry Industry 1929-33-951. — (25) DECKERT. Z. anal. Chem. 1913-52-517. — (26) PIP. Chem. Zentr. 1904-II-1082. — (27) DINGLINGER. Chem. Zentr. 1905-II-1138. — (28) GORTNER. J. Am. Chem. Soc. 1914-36-1967. — (29) GUTBIER et SAUER. Z. anorg. allg. Chem. 1923-128-15.

(30) RHEINBOLDT. Dialyse und Ultrafiltration. Meth. org. Chem. 1921. Thieme. Leipzig. 428 à 455. — (31) BECHHOLD. Ultrafiltration. Abderhalden Handbuch Biochem. Arbeitsmeth. 1912-V-1086. — (32) SIEGFRIED. Ber. 1898-31-1825. — (33) GUTBIER FAHR. Z. anorg. allg. Chem. 1926-157-345. — (34) BRIGGS. J. Phys. Chem. 1915-19-377. — (35) BERTARELLI. Chem. Zentr. 1915-II-865. — (36) BECHHOLD. Kolloid. Z. 1907-2-3. — (37) GIEMSA. Biochem. Z. 1922-132-488. — (38) FOUARD. Bull. Soc. Chim. 1925-37-471. — (39) JAVILLIER et DE SAINT-RAT. Bull. Soc. Chim. 1923-33-996.

(40) NEUMANN. Ber. 1885-18-3062. — (41) RIJN et KEMPF. Ber. 1896-28-2387. — (42) WINTER. Chem. Ztg. 1904-28-1271. — (43) FAYOLLE et NORMAND. Chimie Industrie. 1922-8-273. — (44) KUMAGAWA et SUTO. Beiträge. Chem. physiol. u. path. 1903-4-185. — (45) ANDRÉ. Bull. Soc. Chim. 1932-51-870, 1933-53-61. — (46) WIDMER. Bull. Soc. Chim. 1924-36-1416. — (47) HAHN. Ber. 1910-43-419. — (48) MEYER. Liebigs. Ann. 1884-224-268. — (49) MOORE. Chemistry Industry. 1921-15-273.

(50) ROBERT. Bull. Soc. Chim. 1919-25-463. — (51) DUPONT. Chimie Industrie. 1922-8-550. — (52) GOLODETZ. Chem. Ind. 1912-35-102 et 141. — (53) GAWALOWSKI. Z. anal. Chem. 1916-49-744. — (54) LANYAR et ZECHNER. Monatsh. 1923-43-405. — (55) ROSANOFF. J. Am. Chem. Soc. 1915-37-309 et 1072. — (56) CHENARD. Bull. Soc. Chim. 1915-17-38 et 1919-25-546. — (57) TICHWINSKI. Chem. Zentr. 1909-I-1445 et II-669. — (58) GERMANN. Chemistry Industry. 1925-29-1528. — (59) SCHMALLFUSS et WERNER. J. prakt. Chem. 1925-109-345.

(60) DUFON. J. Chem. Soc. London. 1921-119-1988 et 1922-121-306. — (61) ANDRÉ. Bull. Soc. Chim. 1924-35-647. — (62) DELABY et CHARONNAT. Bull. Soc. Chim. 1928-43-1287. — (63) SMITH. J. prakt. Chem. 1921-102-295. — (64) RECHENBERG et BRAUER. Z. physik. Chem. 1920-95-184. — (65) LANGMUIR. Physical Rev. 1916-8-48. — (66) VOLMER. Ber. 1919-52-804 et Z. angew. Chem. 1921-34-149. — (67) ANSCHÜTZ. J. prakt. Chem. 1932-133-81. — (68) WOHL. Ber. 1905-38-4149. — (69) LEWIN. J. prakt. Chem. 1930-126-217.

(70) ERDMANN. Ber. 1903-36-3456. — (71) HANSEN. Destillation. Meth. org. Chem. 1921. Thieme. Leipzig. 526 à 602. — (72) KRAFFT. Ber. 1899-32-1623 ; 1903-36-4339 et 1905-38-242. — (73) ZIEGLER. Chem. Ztg. 1897-21-97. — (74) HARRIES et HAARMANN. Ber. 1918-51-788. — (75) POZZI-ESCOFF. Bull. Soc. Chim. 1904-[3]-31-932. — (76) HANSEN. Bestimmung des Siedepunktes. Meth. org. Chem. 1921. Thieme. Leipzig. 749 à 781. — (77) KEMPF. Bestimmung des Schmelzpunktes. Meth. org. Chem. 1921. Thieme. Leipzig. 701-748. — (78) STEINKOPF. Das Trocknen. Meth. org. Chem. 1921. Thieme. Leipzig. 335 à 369. — (79) REISSERT. Ber. 1890-23-2241.

(80) ANSCHÜTZ et SCHULZ. Ber. 1877-10-1800. — (81) GRAEBE. Liebigs Ann. 1887-238-320. — (82) THIELE. Ber. 1907-40-996. — (83) ANTHEZ. Chem. Ztg. 1911-35-1375. — (84) STOLZENBERG. Ber. 1909-42-4322. — (85) SANDO. Ind. Eng. Chemistry Ann. Edison. 1931-3-65. — (86) ROTH. Ber. 1886-19-1970. — (87) HOUBEN. Chem. Ztg. 1900-24-538. — (88) LANDSIEDL. Chem. Ztg. 1905-29-765. — (89) MICHAEL. Ber. 1895-28-1629.

(90) ROSZFELD. J. prakt. Chem. 1915-92-467. — (91) THIELE. Z. angew. Chem. 1902-15-780. — (92) CHRISTOMANOS. Ber. 1890-23-1093. — (93) DUBOSC. Revue Prod. chim.

[H. PARISELLE]

1925-28-115. — ⁽⁹⁴⁾ MAC MULLIN. J. Am. Chem. Soc. 1926-48-439. — ⁽⁹⁵⁾ WALLACE. J. Am. Chem. Soc. 1926-48-2230. — ⁽⁹⁶⁾ MAQUENNE. Bull. Soc. Chim. 1887-[2]-48-771 et 1904-[3]-31-471. — ⁽⁹⁷⁾ RHEINOLDT. Bestimmung der Löslichkeit. Meth. org. Chem. 1921. Thieme. Leipzig. 782 à 797. — ⁽⁹⁸⁾ VICTOR MEYER. Ber. 1875-8-999. — ⁽⁹⁹⁾ TREVOR. Z. physik. Chem. 1891-7-469.
 (100) SCHIFF. Liebigs Ann. 1881-418-365. — ⁽¹⁰¹⁾ MEYERHOFFER. Z. physik. Chem. 1890-5-101. — ⁽¹⁰²⁾ V. MEYER. Ber. 1875-8-1001. — ⁽¹⁰³⁾ REICHER et DEVENTER. Z. physik. Chem. 1890-5-560. — ⁽¹⁰⁴⁾ FORBES. Chem. News. 1912-106-300. — ⁽¹⁰⁵⁾ ROTHMUND. Z. Physik. Chem. 1898-26-433. — ⁽¹⁰⁶⁾ SCHLEGEL. Thèse d'Université. Paris. 1934. — ⁽¹⁰⁷⁾ LOUISE. J. Pharm. et Ch. 1911-[7]-3-377. — ⁽¹⁰⁸⁾ VÈZES. C. R. 1910-150-698. — ⁽¹⁰⁹⁾ CHAVANNE et SIMON. C. R. 1919-168-70.

ANALYSE ORGANIQUE ÉLÉMENTAIRE

Lorsqu'on a isolé un composé organique pur par des séparations convenables et qu'on en a reconnu la pureté en vérifiant la fixité de sa température de fusion ou celle de sa température d'ébullition, il peut arriver que la connaissance de ces constantes et celle de certaines autres propriétés physiques du corps (densité, solubilité, indice de réfraction, pouvoir rotatoire^(*), forme cristalline) donnent des renseignements précieux pour son identification ; dans la plupart des cas cependant, il est indispensable, pour cette identification, d'avoir recours à une détermination complète des éléments qui composent la substance.

Cette analyse organique est totalement différente de l'analyse des substances minérales car, étant donnée la multiplicité des combinaisons organiques, il est impossible d'établir une classification de ces corps basée sur leur façon de se comporter vis-à-vis de réactifs spéciaux, d'autant que les éléments qui entrent dans la composition des matières organiques ne peuvent être décelés par leurs réactifs usuels par suite de la non-ionisabilité de ces substances. Heureusement le nombre des éléments constituant les corps organiques est très restreint et la détermination de leur nature et leur dosage peuvent être effectués assez rapidement, à condition de les décomposer pour *minéraliser* ces divers éléments.

Cette décomposition peut se faire par une oxydation ou par une réduction brutale, mais, seul, le premier procédé est utilisé en *analyse qualitative*, analyse le plus souvent indispensable pour mener à bien le dosage des éléments, car les procédés utilisés en *analyse quantitative* dépendent de la nature des éléments en présence.

ANALYSE QUALITATIVE

RECHERCHE DES ÉLÉMENTS C, H, Cl, Br, I, S, P, As PAR COMBUSTION ou OXYDATION

I. Combustion à l'air. Recherche du carbone et des matières minérales non volatiles. — Lorsqu'une matière organique n'est pas volatile, un simple

(*) Pour la détermination de ces diverses constantes physiques, on pourra consulter utilement les monographies de Byk⁽¹⁾, Rheinholdt⁽²⁾ et Scheibler⁽³⁾.

chauffage sur une lame de platine ou dans un creuset de même métal permet le plus souvent de déceler la présence du carbone; selon les cas, on observe une flamme fuligineuse ou un dépôt charbonneux. En effectuant la combustion complète, au besoin à l'aide d'une soufflerie, on peut, s'il y a un résidu (*), conclure à la présence d'éléments minéraux et, pour en effectuer la détermination, il suffit d'appliquer à ce résidu les procédés habituels de l'analyse minérale, qualitative et quantitative.

II. Oxydation par l'oxyde de cuivre. Recherche du carbone, de l'hydrogène et des halogènes. — Pour déceler la présence du carbone, il est plus général de brûler la substance par l'oxyde de cuivre, en chauffant le mélange intime de ces deux corps dans un tube en pyrex muni d'un tube à dégagement qui se rend dans l'eau de chaux : le gaz carbonique produit donne un précipité de carbonate de calcium. Si la substance et l'oxyde de cuivre ont été bien desséchés, cette même opération permet de reconnaître la présence d'hydrogène, l'eau formée se condensant sur les parois froides du tube.

Si la substance renferme des halogènes, l'action de l'oxyde de cuivre conduit à des halogénures de cuivre volatils qui ont la propriété de colorer la flamme d'un bec Bunsen. Sur cette observation est basé un procédé pratique pour la recherche des halogènes. On porte à l'incandescence l'extrémité aplatie d'un fil de cuivre jusqu'à ce que la flamme du Bunsen soit incolore; après refroidissement, on imprègne avec la substance la perle d'oxyde de cuivre formée et on chauffe à nouveau : la présence du chlore se traduit par une coloration verte de la flamme, celle du brome et de l'iode par une coloration tirant sur le bleu.

III. Oxydation par l'azotate de potassium ou par le bioxyde de sodium. Recherche des halogènes, du soufre, du phosphore et de l'arsenic. — Lorsqu'on fond la substance dans un creuset de porcelaine, avec un mélange de carbonate de sodium et d'azotate de potassium, ainsi que l'a préconisé Volhard⁽⁵⁾, il y a oxydation complète; les halogènes, s'il en existe, sont transformés en halogénures alcalins, tandis que le soufre, le phosphore et l'arsenic donnent respectivement des sulfate, phosphate et arséniate. Après refroidissement on reprend par l'eau, on filtre et, sur différentes fractions de la liqueur, on fait agir un mélange d'acide azotique et d'azotate d'argent pour rechercher les halogènes, un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure de baryum pour déceler le soufre, la mixture magnésienne pour reconnaître le phosphore ou l'arsenic (**).

D'après Pringsheim⁽⁶⁾, on obtient de meilleurs résultats en remplaçant l'azotate de potassium par le bioxyde de sodium.

La méthode précédente n'est pas applicable aux matières volatiles et, pour

(*) La détermination des cendres chez une matière organique peut être réalisée d'une façon avantageuse et très rapide dans un petit four à oxygène imaginé par Guillemet et Schell⁽⁴⁾.

(**) Pour la recherche de l'arsenic, on se reportera utilement au traité de Meyer et Jacobson, 1907, I, 33.

rechercher les halogènes, le soufre, le phosphore ou l'arsenic dans de tels corps, on peut les oxyder en tube scellé par l'acide azotique fumant ; ce procédé, imaginé par Carius pour le dosage de ces éléments, sera décrit à propos de l'analyse quantitative (voir p. 43).

RECHERCHE DE L'OXYGÈNE

Cet élément ne peut évidemment être décelé par les méthodes d'oxydation précédentes ; bien que sa recherche ne présente qu'un intérêt relatif du fait que les diverses méthodes de dosage restent les mêmes que le corps soit oxygéné ou non, signalons que sa présence dans une matière organique peu volatile peut se manifester par la formation d'eau, lors de la pyrogénéation du corps. Ce dernier est placé au fond d'un tube légèrement incliné, chauffé juste au-dessus de la substance ; l'apparition de gouttelettes d'eau dans les parties froides du tube est une preuve de la présence d'oxygène.

Dans le cas des liquides volatils, on peut avoir recours à leur action sur l'iode. Ainsi que l'a montré Piccard ⁽⁷⁾, seuls les liquides oxygénés donnent en dissolvant l'iode une coloration brune, due à la formation d'un composé d'addition ; avec les autres liquides, on observe la coloration violette des molécules d'iode.

L'oxydation ne convient pas non plus pour la recherche de l'azote, car la combustion des substances azotées libère généralement de l'azote difficile à caractériser ; nous allons voir que d'autres méthodes de décomposition des matières organiques permettent de déceler cet élément et, avec lui, d'autres corps simples.

DÉCOMPOSITION DES SUBSTANCES ORGANIQUES PAR LES MÉTAUX ALCALINS. RECHERCHE DES HALOGENES, DE L'AZOTE ET DU SOUFRE

En triturant une matière organique, bien desséchée, avec du sodium ou, mieux, avec du potassium, et en portant le tout au rouge sombre dans un tube en pyrex (*), les halogènes qu'elle peut renfermer sont transformés en halogénures alcalins, l'azote en cyanure et le soufre en sulfure. En reprenant avec précaution par l'eau et filtrant, les sels formés peuvent être reconnus par leurs réactifs usuels.

Cette méthode très ancienne, due à Lassaigne ⁽⁹⁾, ne donne de bons résultats que si les diverses opérations ont été bien conduites. Castellana ⁽¹⁰⁾ conseille de fondre la substance avec un mélange de carbonate de potassium et de poudre de magnésium, le potassium naissant agissant plus sûrement.

Dans tous les cas, la liqueur obtenue peut être traitée de la manière qui suit.

(*) Ce procédé n'est évidemment pas applicable aux liquides volatils. Pour de tels corps, Kehler ⁽⁸⁾ conseille d'apporter la matière sous le potassium fondu, à l'aide d'un tube effilé.

A une première fraction on ajoute une solution d'acétate de plomb et de l'acide acétique ; s'il se forme un précipité noir de sulfure de plomb, on en conclut que la substance renfermait du soufre.

Dans une deuxième fraction on ajoute quelques gouttes d'une solution mixte de sels ferreux et ferrique en s'assurant que le liquide conserve une réaction alcaline ; on porte alors à l'ébullition et, après refroidissement, on sature par de l'acide chlorhydrique. Si la solution est jaune, c'est qu'il n'y avait pas d'azote ; si elle devient bleue et laisse déposer des flocons de bleu de Prusse, c'est qu'elle en renfermait une quantité notable. Une coloration verte correspond à une faible quantité d'azote ou indique une opération mal conduite. Si la première recherche a permis de conclure à la présence du soufre, il se peut que la réaction du bleu de Prusse soit masquée par suite de la présence d'un sulfocyanure alcalin, et il est alors préférable de caractériser l'azote par la réaction très sensible des sulfocyanures. A cet effet, on ajoute à la deuxième fraction de la liqueur un peu de sulfure d'ammonium et on fait bouillir ; après refroidissement, on verse un peu d'acide chlorhydrique qui détruit l'excès de sulfure d'ammonium sans altérer le sulfocyanure qui a pu se former. Le liquide laiteux obtenu est porté à l'ébullition pour rassembler le soufre que l'on sépare par filtration. A la solution filtrée, enfin, on ajoute une trace de chlorure ferrique ; la présence d'azote se traduit par une belle coloration rouge sang (*).

Lorsqu'on n'a pas trouvé d'azote, on peut rechercher les halogènes dans une dernière fraction de la liqueur ; à cet effet, on acidule par de l'acide azotique et on fait bouillir pour chasser, le cas échéant, l'hydrogène sulfuré ; on ajoute alors de l'azotate d'argent qui donne un précipité blanc ou jaune pâle s'il y a un halogène. L'étude de ce précipité permet de voir si l'on est en présence d'un chlorure, d'un bromure ou d'un iodure. Si la substance est azotée, la réaction de l'azotate d'argent conduit toujours à un précipité blanc de cyanure $CNAg$ et il est alors préférable de faire l'essai au fil de cuivre ou, mieux, de traiter la substance par la chaux sodée.

DÉCOMPOSITION DE LA SUBSTANCE ORGANIQUE PAR LA CHAUX SODÉE. RECHERCHE DES HALOGÈNES ET DE L'AZOTE

La calcination d'une matière organique avec de la chaux vive, ou mieux avec de la chaux sodée, transforme les halogènes en halogénures de calcium, facilement décelables par dissolution, acidification de la liqueur filtrée et addition d'azotate d'argent. Non seulement la présence de l'azote dans la substance ne gêne pas pour la recherche des halogènes, mais très souvent on peut utiliser ce procédé pour déceler l'azote ; un grand nombre de composés organiques azotés dégagent, en effet, de l'ammoniac lorsqu'on les calcine avec la chaux sodée, et ce gaz peut être reconnu soit à son odeur, soit à son

(*) Cette manière d'opérer est à recommander, même si la substance ne contient pas de soufre.

action sur un papier de tournesol rouge, humide. Malheureusement, cette réaction très simple est négative avec certains composés azotés comme les dérivés nitrés, les azoïques, les diazoïques(*), les bases pyridiques; aussi doit-on lui préférer le procédé de Lassaigne beaucoup plus général.

En modifiant un peu ce procédé, Zenghelis⁽¹¹⁾ a pu en augmenter, en même temps, la généralité et la sensibilité. Il conseille de chauffer la substance avec un mélange de chaux sodée et de poudre de cuivre, dans un creuset de porcelaine recouvert d'un verre de montre. La surface convexe interne du verre a été préalablement imbibée avec un réactif constitué par un mélange de formol et d'azotate d'argent; dans le verre de montre, on met de l'eau pour refroidir. Les traces d'ammoniac, qui ne manquent pas de se dégager si la substance contient de l'azote, suffisent pour argenter le verre.

ANALYSE QUANTITATIVE

Dans l'histoire de l'analyse élémentaire on rencontre les noms des chimistes les plus célèbres: Lavoisier, Gay-Lussac, Berthollet, Saussure, Thénard, Davy, Liebig, et ce dernier mit au point, dès 1831, une méthode si perfectionnée qu'elle est encore employée de nos jours, sans qu'on y ait introduit de modifications importantes. Bien que cette méthode ait fait ses preuves et qu'on doive lui attribuer une part importante dans le développement de la chimie organique, il faut reconnaître cependant qu'un revirement s'est produit depuis quelques années sous l'impulsion de savants tels que Pregl, Dennstedt, Ter Meulen, et qu'à l'heure actuelle certains laboratoires délaissent la méthode de Liebig pour appliquer des procédés modernes plus rapides et qui peuvent être aussi précis.

Les méthodes d'analyse organique peuvent se diviser en trois groupes selon qu'elles détruisent la substance par oxydation, par hydrogénation ou qu'elles minéralisent les éléments par des réactifs appropriés. Les premières, de beaucoup les plus nombreuses, permettent de doser tous les éléments; les autres ne sont applicables qu'au dosage de l'oxygène, de l'azote, du soufre et des halogènes.

PROCÉDÉS PAR OXYDATION

PRINCIPES GÉNÉRAUX DU DOSAGE DES ÉLÉMENTS

Lorsqu'on brûle complètement une substance organique, tout le carbone est transformé en gaz carbonique et l'hydrogène en eau; l'azote se dégage partie à l'état libre, partie à l'état de composés oxygénés; le soufre, sous forme d'anhydride sulfureux ou sulfurique; le phosphore et l'arsenic sont

(*) Les divers procédés de recherche de l'azote échouent dans les cas des diazoïques, car ces corps très instables abandonnent leur azote à la moindre élévation de température. Si on voulait libérer cet azote sous forme d'ammoniac, il faudrait les traiter à froid par un réducteur approprié, avant de les soumettre à l'action de la chaux sodée.

transformés en anhydrides correspondants. Quant aux halogènes, ils sont généralement libérés, l'iode pouvant cependant être transformé en acide iodique. Il est presque impossible de doser en une seule opération tous les éléments, car les produits qui prennent naissance pourraient réagir simultanément sur les réactifs employés.

Généralement une combustion, effectuée sur un premier échantillon de la substance de poids connu, permet de déterminer le pourcentage de carbone et d'hydrogène qu'elle renferme. A cet effet, les produits de la combustion, débarrassés, par divers procédés, des halogènes et des dérivés oxygénés de l'azote, du soufre, du phosphore et de l'arsenic, sont dirigés sur deux tubes tarés contenant, le premier, un corps avide d'eau et sans action sur le gaz carbonique, le second, une substance alcaline qui absorbe le gaz carbonique; de l'augmentation de poids de ces tubes on déduit la teneur de la substance en carbone et hydrogène. Les composés oxygénés précédemment signalés et les halogènes réagissant sur les solutions alcalines, on conçoit la nécessité de les éliminer avant les appareils d'absorption.

L'oxydation complète d'un ou plusieurs autres échantillons de la substance permet le dosage des autres éléments, grâce à l'emploi de réactifs appropriés.

Pour produire la décomposition de la substance par oxydation, on peut avoir recours à l'action de l'oxygène seul, avec ou sans emploi de catalyseurs, à l'action d'oxydants divers en milieu liquide, enfin à l'action simultanée de l'oxygène et d'oxydants. Nous commencerons par cette dernière méthode qui est la plus ancienne et encore la plus employée.

MÉTHODE DE LIEBIG EN TUBE OUVERT POUR DOSER LE CARBONE ET L'HYDROGÈNE

Cas où la substance ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. — On dose simultanément le carbone et l'hydrogène en oxydant au rouge une quantité connue m de matière organique par un excès d'oxyde de cuivre et dans un courant d'oxygène. L'hydrogène et le carbone passent respectivement à l'état de vapeur d'eau et de gaz carbonique que l'on retient : la première, par l'acide sulfurique ou le chlorure de calcium, le second, par une solution concentrée de potasse, dans des appareils spéciaux préalablement tarés. L'augmentation de masse m_1 et m_2 de ces appareils permet de calculer les masses d'hydrogène et de carbone contenues dans la masse m de substance, soit respectivement $\frac{m_1}{9}$ et $\frac{3}{11} m_2$. Par différence, on obtient la masse d'oxygène. On en déduit facilement la composition centésimale de la substance.

On emploie généralement, dans les laboratoires, la méthode de combustion « en tube ouvert ». On utilise un tube en verre peu fusible (verre d'Iéna, Pyrex ou même quartz) de 1 mètre de longueur et de 15 millimètres de diamètre intérieur environ.

En A, et sur une longueur de 60 centimètres, on dispose une colonne d'oxyde

Bibl. p. 58.

[H. PARISELLE]

de cuivre en fils, entre deux tampons de toile de cuivre (fig. 24); la matière supposée non volatile est pesée dans une nacelle en porcelaine, préalablement tarée, que l'on glisse en B; en C enfin, on place un rouleau de toile de cuivre oxydée, de 10 à 15 centimètres de long, dont le but est d'assurer l'oxydation des vapeurs qui pourraient refluer en arrière. Le tube ainsi préparé est placé sur la gouttière d'une grille à gaz munie d'une trentaine de brûleurs indépendants, de laquelle il déborde de quelques centimètres, afin que les bouchons de caoutchouc placés aux extrémités gardent une température acceptable.

Le bouchon de gauche G laisse passer un tube amenant de l'oxygène exempt d'hydrogène(*) et privé de gaz carbonique et d'eau, par passage dans une série de tubes en U renfermant: les uns de la potasse caustique, les autres de la ponce sulfurique.

Le bouchon de droite D est traversé par l'ajutage d'un tube en U taré, renfermant de la ponce sulfurique (ou du chlorure de calcium anhydre) destinée à retenir l'eau; l'autre tubulure est réunie par un raccord en caoutchouc à un tube à boules, contenant une solution concentrée de potasse qui doit fixer le gaz carbonique. A la suite de ce barboteur se trouve un deuxième

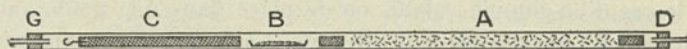


FIG. 24.

tube en U, contenant de la potasse en morceaux ou de la chaux sodée et destiné à retenir l'eau entraînée par barbotage des gaz dans la solution de potasse et les traces de gaz carbonique qui auraient pu échapper à l'absorption.

Avant d'effectuer une analyse, la nacelle étant enlevée, ainsi que les appareils d'absorption, on chauffe le tube au rouge sombre et on fait passer un courant d'oxygène sec pour faire disparaître l'humidité et toute trace de matière organique. L'appareil refroidi, on enlève rapidement le tortillon C, on introduit la nacelle B contenant de 2 à 5 décigrammes de la substance à analyser et, après avoir replacé la toile C et établi les communications avec le gazogène et les appareils d'absorption, on commence la combustion tout en laissant passer l'oxygène bulle à bulle.

On chauffe d'abord la colonne d'oxyde A en commençant par l'extrémité proche de D et en se rapprochant peu à peu de la nacelle; on opère de même pour la partie C. Quand A et C sont au rouge sombre, sauf dans les parties voisines de B, on élève progressivement la température de la nacelle en abaissant de proche en proche les briques de la grille et en allumant les becs voisins, de telle sorte que la substance distille lentement vers la colonne d'oxyde, sans charbonner. On règle le chauffage et l'afflux d'oxygène de façon que la combustion se produise lentement, le nombre de bulles de

(*) L'oxygène électrolytique ne doit pas être employé pour cet usage; on utilise soit de l'oxygène extrait de l'air, soit de l'oxygène préparé à partir du mélange de chlorate de potassium et de bioxyde de manganèse, ou encore par réaction de l'eau oxygénée et du permanganate de potassium.

gaz carbonique absorbées dans le tube à potasse ne devant pas dépasser deux ou trois par seconde.

Quand la substance est complètement brûlée et que le cuivre réduit est réoxydé, ce que l'on reconnaît à ce que le nombre de bulles qui se dégagent dans les différentes boules du barboteur est le même et correspond à la vitesse d'alimentation, on détache les appareils d'absorption, on bouche le tube à combustion et on éteint les brûleurs. Il suffit alors de peser séparément les trois tubes absorbeurs, qui ont été tarés pleins d'oxygène(*), pour avoir tous les éléments nécessaires à la détermination de la composition de la substance.

La durée d'une combustion est d'environ trois heures et l'avantage du dispositif précédent est de permettre de recommencer immédiatement une autre combustion en mettant une nouvelle nacelle.

Remarque. — Ce dispositif ne convient pas pour certains corps très fixes et difficilement décomposables, et pour les liquides volatils. Dans le premier cas, au lieu de mettre la substance dans une nacelle, on la malaxe avec de l'oxyde de cuivre fin et on introduit ce mélange entre deux colonnes d'oxyde de cuivre, la combustion étant alors conduite comme précédemment (**).

Dans le cas d'un liquide volatil, on le place dans une petite ampoule à pointe effilée que l'on introduit à la place de la nacelle, et on commence généralement l'opération sans établir de communication avec le gazogène, de manière à éviter tout reflux de vapeurs vers l'arrière(***). Ce n'est que lorsque la combustion est presque terminée que l'on envoie un courant lent d'oxygène. Carrière et Leenhardt⁽¹³⁾ recommandent d'opérer en tube ouvert et de mettre le liquide volatil avant le tube, dans une ampoule placée dans un tube à essais clos. La substance est entraînée à l'état de vapeur, vers le tube à combustion préalablement porté au rouge, par un courant d'oxygène sec et chaud.

Dosage du carbone et de l'hydrogène dans le cas où la substance contient d'autres éléments. — A. ANALYSE D'UNE SUBSTANCE AZOTÉE. Si la substance organique renferme de l'azote, en opérant comme précédemment pour le dosage du carbone et de l'hydrogène, il pourrait se former des composés oxygénés de l'azote, particulièrement du peroxyde NO^2 , qui seraient arrêtés dans la solution de potasse; les résultats seraient par suite faussés. On doit donc détruire les composés oxygénés de l'azote avant leur

(*) De nombreux chimistes préfèrent tarer les tubes remplis d'air; il faut alors, après la combustion, chasser l'oxygène par un courant d'air sec.

(**) Le procédé a été également recommandé par Berl⁽¹²⁾ pour les liquides et solides explosifs ou laissant un résidu de graphite. Dans le cas d'un liquide on le dilue avec de l'oxyde de cuivre dans un petit bécher spécial.

(***) Cette méthode dite en *tube fermé*, telle qu'elle a été préconisée par Liebig, est encore employée dans certains laboratoires, que la substance soit volatile ou non, et est à recommander pour les débutants. Elle consiste à brûler la substance par l'oxyde de cuivre seul en opérant comme il vient d'être dit; on ne fait passer le courant d'oxygène qu'à la fin de l'opération, dans le triple but de chasser l'air, le gaz carbonique et la vapeur contenus dans le tube, de brûler le carbone résiduel, provenant de la carbonisation de la substance, et de réoxyder le cuivre.

sortie du tube et, à cet effet, on place, entre la colonne A d'oxyde et l'extrémité D, un rouleau de toile de cuivre réduit^(*), d'environ 10 centimètres de long, que l'on chauffe au rouge quand la substance commence à se décomposer. Dans ces conditions, les composés oxygénés de l'azote sont réduits à l'état d'azote qui traverse, sans réagir, les différents tubes d'absorption.

B. ANALYSE D'UN COMPOSÉ HALOGÉNÉ. Une toile ou une spirale de cuivre permet également de retenir les halogènes, mais dans ce cas elle doit être chauffée modérément, car les halogénures cuivreux sont assez volatils et, en outre, décomposables par l'oxygène à haute température; à ce point de vue, une toile ou une lame d'argent enroulée donne de meilleurs résultats^(**).

C. ANALYSE D'UN COMPOSÉ SULFURÉ. En présence d'oxyde de cuivre, le soufre est oxydé en anhydride sulfurique qui se transforme en sulfate de cuivre; ce dernier, instable, donne, au rouge, de l'anhydride sulfureux qui, absorbé par la potasse, conduirait à un nombre trop fort pour le carbone. Un procédé pour retenir le gaz sulfureux, qui tend à se généraliser, consiste à placer avant les appareils d'absorption une colonne de bioxyde de plomb qui fixe le gaz sulfureux, même à froid, pour donner du sulfate SO_4Pb . Ce même bioxyde permet également d'arrêter les halogènes et les composés oxygénés de l'azote qui sont transformés en azotite et azotate de plomb; dans ce dernier cas cependant, il faut éviter de dépasser une certaine température, car ces sels sont instables à chaud. En outre, en présence de vapeur d'eau, l'azotate de plomb donne un azotate basique et de l'acide azotique, lequel viendrait fausser les résultats; à ce point de vue le minium, préconisé par Blatchley⁽¹⁴⁾, donne de meilleurs résultats. Weil⁽¹⁵⁾ a montré un autre inconvénient du bioxyde de plomb qui, souvent impur, dégage du gaz carbonique.

Nous allons voir, à propos des modifications apportées au procédé Liebig, que le chromate de plomb, utilisé, comme oxydant, au lieu et place de l'oxyde de cuivre, donne des résultats intéressants dans le cas des composés halogénés et sulfurés (voir p. 34).

Précision que l'on peut attendre de la méthode de Liebig. Perfectionnements réalisés. — La méthode de combustion précédente, qu'elle soit faite en tube ouvert ou en tube fermé, est en réalité très délicate et demande, pour être bien conduite, une attention soutenue. Il faut en particulier éviter une décomposition trop rapide de la substance, sinon le dégagement de gaz carbonique devenant tumultueux, l'absorption de ce gaz ne serait plus intégrale. En fait, dans les diverses combustions on trouve généralement un déficit en gaz carbonique; par contre, on a souvent un léger excès d'eau, par suite d'une dessiccation imparfaite de l'oxygène et de l'oxyde de

(*) La toile, préalablement chauffée au rouge, est introduite dans un gros tube à essais contenant 2 à 3 centimètres cubes d'alcool méthylique. Les vapeurs d'alcool et de formol réduisent complètement la toile qui prend une belle couleur rouge; on fait le vide dans le tube pour enlever l'alcool et l'humidité.

(**) Après la combustion, l'argent peut être régénéré par chauffage dans un courant d'hydrogène.

cuivre. Lindner ⁽¹⁶⁾ a fait une étude systématique des causes d'erreurs dues à l'oxygène, à l'oxyde de cuivre, au bioxyde de plomb, au caoutchouc... qui peuvent intervenir dans le dosage du carbone et de l'hydrogène par la méthode de Liebig. Il faut également remarquer que l'erreur relative commise dans les pesées doit être prise en considération, car les tubes d'absorption sont souvent trop lourds pour les balances de précision employées et l'appréciation du dixième de milligramme est un leurre ; d'ailleurs ces tubes subissent, avec le temps, des variations de poids qui ne sont pas négligeables. En définitive, même lorsqu'une combustion a été parfaitement conduite, on ne peut espérer obtenir une précision supérieure à $\frac{1}{500}$ et, dans ces conditions, il est tout à fait inutile de faire figurer dans les pourcentages des divers éléments la deuxième décimale.

Les perfectionnements apportés à la méthode classique de Liebig ont pour but de supprimer les causes d'erreur et surtout d'en diminuer la durée ; ils sont relatifs, soit au mode de chauffage, soit à la nature de l'oxydant, soit enfin aux tubes d'absorption.

Les grilles à analyse les plus employées sont celles d'Erlenmeyer et de Volhard ⁽¹⁷⁾ avec chauffage au gaz ; elles ne diffèrent que par la forme des briques. Pour atténuer les inconvénients du rayonnement de ces grilles, Heraeus ⁽¹⁸⁾ a imaginé une grille à chauffage électrique. Avery ⁽¹⁹⁾ préconise l'emploi d'un tube à combustion en cuivre, protégé par du nickel et muni de water-jackets aux extrémités pour ménager les bouchons ; il peut ainsi réaliser une température plus élevée et accélérer la combustion. Wahl et Sisley ⁽²⁰⁾ utilisent un tube de longueur réduite, placé dans une grille munie de cloisonnements, de manière à permettre de porter l'oxyde à température élevée, tout en évitant un chauffage trop rapide de la substance.

Dans le but de produire une combustion complète à une température plus basse, Kurtenaker ⁽²¹⁾ remplace l'oxyde de cuivre par l'oxyde de cobalt et, dans le cas des composés azotés, le cuivre par du nickel réduit, spongieux ; Lippmann et Fleissner ⁽²²⁾ utilisent de l'amiante imprégné d'oxyde de cuivre ; Meyer et Tischbierek ⁽²³⁾ conseillent l'emploi d'oxyde de vanadium V_2O_5 , intéressant pour les substances difficiles à brûler. Un oxydant, assez couramment employé, est le chromate de plomb pulvérisé qu'on mélange avantageusement avec la substance lorsqu'elle est difficile à brûler ; son emploi est particulièrement recommandé quand le corps contient des halogènes et du soufre, car le chromate fixe ces éléments. Le chromate de plomb présente cependant un inconvénient par suite de sa fusibilité, et on doit toujours laisser un espace libre à la partie supérieure du tube ; parfois, du reste, on se contente de le mélanger à la substance dans la nacelle, le reste du tube étant rempli d'oxyde de cuivre.

Dans le cas où l'on veut se contenter de doser le carbone on peut, ainsi que le préconise Helpert ⁽²⁴⁾, réaliser la combustion avec de l'oxygène humide ; la température de combustion est notablement abaissée et ce procédé est à recommander pour l'analyse des corps explosifs, comme les diazoïques, ainsi que pour les dérivés organiques du phosphore.

De nombreux perfectionnements ont été apportés aux tubes d'absorption dans le but d'améliorer le contact entre le gaz et les réactifs. Le tube laveur de Liebig (fig. 25-I et II), en particulier, a subi de nombreuses modifi-

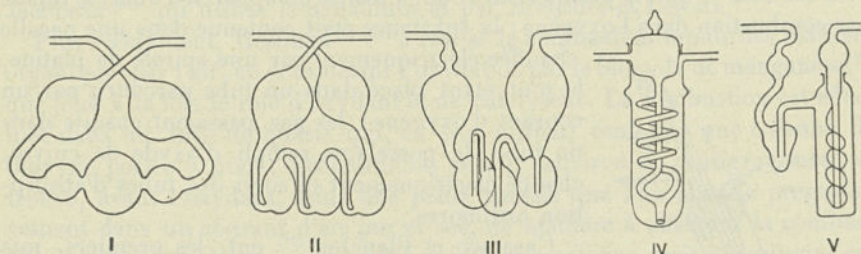


FIG. 25.

cations, parmi lesquelles nous signalerons celles de Geissler (fig. 25-III), de Maquenne et Malherbe (fig. 25-IV), de Carrasco⁽²⁵⁾ et de Vigreux⁽²⁶⁾ (fig. 25-V).

Certains chimistes, comme Bredt et Posth⁽²⁷⁾, préfèrent utiliser, pour l'absorption du gaz carbonique, des tubes à chaux sodée.

Quant aux tubes destinés à retenir l'eau, leur forme n'a pas beaucoup varié; tantôt ils renferment de la ponce imprégnée d'acide sulfurique, tantôt du chlorure de calcium desséché. Yoe, Mc Gahey et Smith⁽²⁸⁾ ont préconisé l'emploi de la ponce imprégnée de perchlorate de magnésium anhydre, dont l'affinité pour l'eau est comparable à celle de l'anhydride phosphorique.

Signalons enfin les tentatives qui ont été faites pour supprimer les pesées des tubes d'absorption, beaucoup trop lourds pour les balances de précision. Lindner⁽²⁹⁾ réunit le tube à combustion à un appareil contenant du chloronaphtyltétrachlorophosphine $C^{10}H^6Cl-PCI^4$, porté à 100° . Il se dégage, par molécule d'eau, deux molécules d'acide chlorhydrique qui sont absorbées par une solution titrée de baryte, laquelle absorbe en même temps le gaz carbonique. De la quantité de carbonate de baryum précipité et du titrage de la solution de baryte on peut déduire le pourcentage de carbone et d'hydrogène.

ANALYSE DANS L'OXYGÈNE SANS OXYDANTS, dite ANALYSE ÉLÉMENTAIRE SIMPLIFIÉE ou ANALYSE RAPIDE

La combustion d'une matière organique par l'air ou par l'oxygène peut être complète lorsqu'elle est conduite avec précaution, mais pour atteindre plus sûrement le degré maximum d'oxydation, c'est-à-dire pour éviter la présence d'oxyde de carbone, il est utile de faire passer les gaz provenant de la décomposition, mélangés à un excès d'oxygène, sur un catalyseur ou un oxydant convenables.

L'intérêt essentiel d'un tel procédé réside dans ce fait que la décomposition de la substance peut être menée beaucoup plus rapidement que dans la méthode de Liebig; les résultats sont aussi précis, à condition

d'éviter une combustion explosive par l'emploi d'un dispositif approprié qui s'oppose au mélange immédiat des vapeurs organiques avec un excès d'oxygène.

C'est Oser⁽³⁰⁾ qui, le premier, en 1890, a réalisé un appareil d'analyse rapide par combustion dans l'oxygène; la substance était contenue dans une nacelle chauffée électriquement par une spirale de platine, le tout étant placé dans un tube parcouru par un courant d'oxygène; les gaz passaient ensuite dans un tube de porcelaine rempli d'oxyde de cuivre, chauffé électriquement et suivi des tubes d'absorption ordinaires.

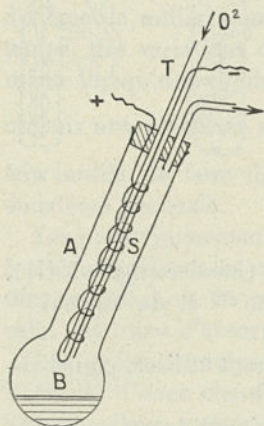


FIG. 26.

CararSCO et Plancher⁽³¹⁾ ont, les premiers, mis à profit le rôle catalytique du platine et construit un appareil d'analyse constitué par un tube de combustion A formant matras, à l'intérieur duquel se trouve un tube creux concentrique T sur lequel est enroulée une spirale de platine S qu'on peut chauffer électriquement (fig. 26). La substance mélangée d'oxyde de cuivre est placée en B dans le fond du tube et l'oxygène arrive à son contact par le tube central T. Les gaz sortants passent dans un tube à bioxyde de plomb porté à 160°, si la substance

renferme des éléments étrangers, puis dans les tubes d'absorption.

C'est à Dennstedt⁽³²⁾ que revient le mérite d'avoir construit un appareil d'analyse rapide, simple et pratique, fonctionnant sans oxydant^(*); la combustion explosive est ici évitée par l'usage d'un tube à double adduction d'oxygène. Le tube employé, de 30 centimètres de longueur (fig. 27), est généra-

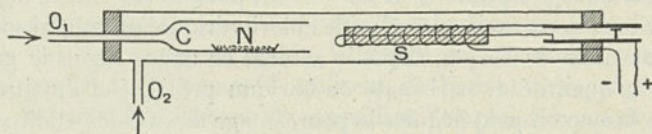


FIG. 27.

lement en quartz; à l'intérieur se trouve une cloche de quartz C, dans laquelle on place une nacelle en platine N contenant la substance. A droite, un tube creux en nickel T supporte une tige en quartz sur laquelle est enroulée une spirale de platine S, à chauffer par le courant électrique. L'oxygène peut être amené par les tubulures O₁ et O₂ et les appareils d'absorption sont reliés au tube de nickel T.

Pour réaliser la combustion, on chauffe la spirale au rouge vif et on fait arriver l'oxygène en O₁, cependant qu'on détermine une distillation lente de la matière en chauffant le tube sous la nacelle, avec un Bunsen. La distillation terminée, on balaie les produits de la combustion en envoyant également de

(*) On pourra consulter, sur cette question, une monographie de Dennstedt⁽³³⁾.

l'oxygène par O_2 . La durée de l'opération ne dépasse pas une demi-heure.

Des perfectionnements divers ont été apportés à l'appareil de Dennstedt par Baumert⁽³⁴⁾ qui catalyse par de l'amiante imprégné d'oxyde de cuivre, par Jacobsen⁽³⁵⁾ qui utilise le palladium et par Breteaux et Leroux⁽³⁶⁾.

Plus récemment, Heslinga^(37, 38) a réalisé la combustion rapide des matières organiques par l'air, en complétant l'oxydation par le bioxyde de manganèse(*) qui joue à la fois le rôle d'oxydant et de catalyseur. La combustion est effectuée dans un tube de quartz qui, en son milieu, renferme une colonne de bioxyde portée à 400° ; l'échantillon, pesant environ 5 centigrammes, se trouve, avant l'oxydant, dans une petite nacelle que l'on chauffe progressivement dans un courant d'air pur et sec, de manière à effectuer la combustion en une demi-heure environ. Une méthode analogue avait été indiquée par Glauser⁽³⁹⁾ qui combinait l'action de l'air et de l'oxyde de tellure fondu.

Marek⁽⁴⁰⁾, enfin, est arrivé à réaliser des combustions rapides par l'oxygène, en l'absence de catalyseur et d'oxydant.

La substance est disposée dans une nacelle que l'on introduit dans un petit tube à essais en quartz, placé lui-même dans le tube à combustion en quartz, de 60 centimètres de longueur, chauffé électriquement; l'oxygène arrive par une tubulure latérale et l'extrémité du tube à combustion laisse passer à frottement doux une tige de laiton qui permet, à tout moment, de déplacer le tube porte-nacelle, afin de régler la combustion. Le four électrique, qui entoure la partie centrale du tube, permet d'atteindre une température de 800° ; l'extrémité droite du tube, étirée, est reliée aux tubes absorbants par un joint à mercure.

Tous les appareils à combustion rapide précédemment décrits permettent le dosage du carbone et de l'hydrogène dans les substances renfermant des éléments étrangers (halogènes, azote, soufre); à cet effet, on intercale, entre le tube à combustion proprement dit et les tubes d'absorption, une colonne d'un mélange de bioxyde de plomb et de minium, complétée parfois par une spirale d'argent, le tout chauffé par un four spécial à une température comprise entre 180 et 200° .

Dosage de l'oxygène par modification de la méthode de Liebig. — L'oxygène ne se dose généralement pas dans les substances organiques; on le détermine par différence après avoir dosé tous les autres éléments. L'étude des méthodes d'analyse par hydrogénation nous montrera que le dosage direct de l'oxygène est possible, mais il n'est pas sans intérêt de signaler que Boswell⁽⁴¹⁾, en modifiant la méthode de Liebig, a pu arriver à ce dosage. A cet effet, il effectue la combustion de la substance par un poids connu d'oxyde de cuivre, dans un courant d'azote; la combustion terminée et les tubes d'absorption pesés et remis en place, il envoie un courant d'hydrogène sur le mélange oxyde de cuivre et cuivre chauffé. Du poids d'eau formée et des résultats précédents, il déduit la quantité d'oxygène contenue dans la substance.

(*) Le bioxyde de manganèse utilisé est préparé en précipitant une solution de sulfate de manganèse avec du permanganate de potassium, en présence d'acide azotique, ou en réduisant une solution de permanganate d'ammonium par l'alcool méthylique.

DOSAGE DE L'AZOTE PAR COMBUSTION. — MÉTHODE DE DUMAS

Les proportions de carbone et d'hydrogène chez un composé azoté ayant été déterminées par la méthode de Liebig, on peut procéder au dosage de l'azote par la combustion d'un nouvel échantillon de la substance, réalisée comme la précédente, mais en l'absence d'oxygène. Cette méthode, due à Dumas, est d'une application tout à fait générale.

Le tube à combustion comprend encore une toile de cuivre T, une colonne A d'oxyde de cuivre, la nacelle B contenant la substance et le tampon de toile oxydée C (fig. 28). La partie gauche G est reliée à un tube E rempli de bicar-

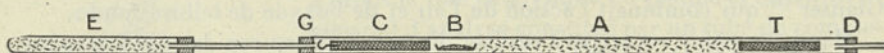


FIG. 28.

bonate CO^3HNa et chauffé par une grille indépendante; l'autre extrémité D communique par un tube courbé avec un appareil, dit *azotomètre*, où l'on recueille l'azote en présence d'une lessive de potasse. Le modèle le plus employé, dû à Schiff, est constitué par une éprouvette à pied P fermée par un robinet R à sa partie supérieure et communi-

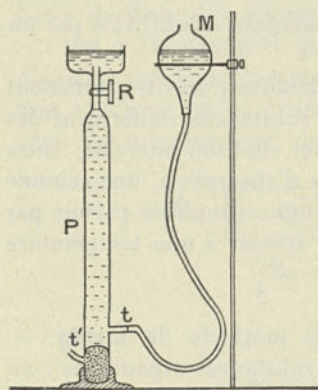


FIG. 29.

quant vers le bas: d'une part, par la tubulure *t*, avec une ampoule mobile M remplie de potasse, d'autre part, par *t'*, avec le tube à combustion (fig. 29). La tubulure *t'* est noyée dans du mercure qui joue le rôle de soupape liquide.

L'ampoule de l'azotomètre étant descendue, on commence par chauffer le tube à bicarbonate de façon à balayer tout l'air du tube par un courant de gaz carbonique (*). On vide de temps en temps l'éprouvette P en ouvrant R et soulevant l'ampoule M. Lorsque les gaz sont absorbés intégralement, l'éprouvette étant remplie de potasse jusqu'au-dessus du robinet R, on cesse de chauffer le bicarbonate et on conduit

la combustion de la substance suivant la méthode habituelle. On termine l'opération en chauffant à nouveau le bicarbonate pour chasser tout l'azote dans l'éprouvette P.

Séparant alors les appareils, on fait passer l'azote dans une éprouvette

(*) On peut accélérer l'opération et économiser le bicarbonate en faisant le vide dans l'appareil par l'orifice supérieur, la communication avec l'ampoule M étant interrompue par une pince. Le vide réalisé, on ferme le robinet R et on chauffe doucement le bicarbonate de manière à remplir le tout avec du gaz carbonique à une pression voisine de la pression atmosphérique.

graduée que l'on porte sur la cuve à eau en l'immergeant pour égaliser la température. Il suffit de lire le volume V d'azote humide, sous la pression H du moment et à la température t de la cuve à eau, pour obtenir le poids p d'azote par la formule classique (*):

$$p = \frac{V(H - f) \times 0,001254}{760 \left(1 + \frac{t}{273}\right)}$$

Cette méthode est fort précise si on a eu soin de bien chasser l'air de l'appareil. Cherbuliez ⁽⁴²⁾ a montré qu'il est très important d'employer une toile de cuivre chimiquement pur, car des traces de métaux étrangers comme le zinc et le fer suffisent pour réduire de petites quantités de gaz carbonique à l'état d'oxyde de carbone qui vient se mélanger à l'azote.

Meyer et Stedler ⁽⁴³⁾ ont également observé la présence d'oxyde de carbone dans le cas de substances fortement sulfurées, l'anhydride sulfureux formé ayant réduit une partie du gaz carbonique. Dans ce cas, il convient de remplacer l'oxyde de cuivre par le chromate de plomb.

Les appareils à combustion rapide peuvent être également utilisés pour le dosage de l'azote par la méthode de Dumas; Marek ⁽⁴⁴⁾ indique comment on réalise un tel dosage avec son appareil qui présente l'avantage de ne pas retenir de traces d'air comme cela a lieu avec l'oxyde de cuivre. L'appareil de Dennstedt convient également, comme, du reste, celui d'Heslinga ⁽³⁷⁾.

DOSAGE SIMULTANÉ DU CARBONE, DE L'HYDROGÈNE ET DE L'AZOTE

Dès 1878, Hempel ⁽⁴⁵⁾ avait cherché à modifier les méthodes de Liebig et de Dumas de manière à déterminer les pourcentages en carbone, hydrogène et azote par une seule combustion. A cet effet, il brûlait la substance par de l'oxyde de cuivre dans un tube vide de gaz; l'eau et l'acide carbonique étaient absorbés comme précédemment, l'azote, aspiré dans un tube gradué, étant recueilli sur le mercure.

Le procédé de Hempel, par combustion dans le vide, a été perfectionné par Frankland ⁽⁴⁶⁾, Sveda et Procke ⁽⁴⁷⁾, qui aspirent les gaz formés à travers un dessiccateur à anhydride phosphorique et recueillent le mélange de gaz carbonique et d'azote dans un eudiomètre afin de l'analyser. Hackspill et ses élèves ^(48, 49) condensent la vapeur d'eau dans un tube à -80° , le gaz carbonique étant absorbé par la potasse, et mesurent l'azote dégagé; l'eau est ensuite entraînée à l'état de vapeur sur de l'hydrure de calcium et son poids se déduit du volume d'hydrogène recueilli.

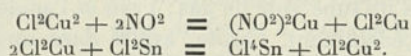
Citons également une méthode originale due à Vandoni et Algrain ⁽⁵⁰⁾ qui, en très peu de temps, permet de déterminer simultanément les proportions de carbone et d'azote contenus dans un corps. La combustion se fait toujours

(*) 0,001254 représente la masse en grammes de 1 centimètre cube d'azote à 0° et 760 millimètres.

par l'oxyde de cuivre et l'oxygène, mais ici le tube, qui est en quartz, a une forme très particulière et la quantité d'oxygène est limitée et fort réduite. Le tube est intercalé entre le mesureur à gaz et la pipette d'absorption ; on le porte au rouge et on fait circuler l'oxygène alternativement dans les deux sens ; en quelques minutes la combustion est terminée sans qu'on puisse craindre une perte en gaz. Le gaz carbonique et l'azote sont mesurés dans l'appareil même, sans transfert ; on note le volume, la température et la pression après refroidissement ; l'absorption par la potasse donne le volume de gaz carbonique. Si la substance est azotée, on commence par garnir l'appareil d'azote pur et, après avoir absorbé le gaz carbonique formé, on traite par l'hydrosulfite de sodium pour enlever l'oxygène ; le résidu, diminué de l'azote primitif, donne l'azote cherché.

Les méthodes d'analyse rapide, auxquelles aurait pu, du reste, être rattaché le procédé de Vandoni, permettent également le dosage simultané du carbone, de l'hydrogène et de l'azote en modifiant simplement les appareils d'absorption. Dans ce but, Dennstedt, après avoir retenu les halogènes et le soufre et réduit les composés oxygénés de l'azote par les procédés habituels, place à la suite des tubes à chlorure de calcium et à potasse une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux, pour absorber l'oxygène, et il recueille l'azote.

Une méthode beaucoup plus originale est due à Auzies⁽⁵¹⁾, qui opère la combustion par l'oxygène en présence d'amiante thoriné ; dans ces conditions, l'azote est transformé en peroxyde NO^2 . Les produits de la combustion passent d'abord dans un tube à chlorure de calcium qui absorbe l'eau, puis dans un tube contenant une solution chlorhydrique titrée de chlorure cuivreux et, enfin, dans un tube à potasse. Le peroxyde d'azote est absorbé par la liqueur cuivreuse en la colorant ; en décolorant par une solution titrée de chlorure stanneux on détermine la proportion d'azote en se basant sur les équations suivantes :



DOSAGE DES HALOGÈNES ET DU SOUFRE PAR COMBUSTION RAPIDE

C'est principalement depuis la mise en œuvre des procédés rapides de combustion que l'on s'est attaché à doser les éléments étrangers, dans ces opérations, par pesées des substances placées avant les tubes d'absorption en vue de détruire ces éléments.

C'est ainsi que, lorsqu'une substance halogénée ne renferme ni azote, ni soufre, on peut doser les halogènes, en même temps que le carbone et l'hydrogène, en plaçant à l'extrémité du tube une nacelle tarée contenant quelques grammes d'argent et portée à 300° environ ; l'argent dans ces conditions absorbe quantitativement les halogènes(*). Si la substance

(*) Voir à ce sujet l'étude de Arndt⁽⁵²⁾.

contient, outre les halogènes, de l'azote et du soufre, on ne peut plus opérer par pesée, car une partie de l'azote passe à l'état d'azotite et d'azotate d'argent, le soufre à l'état de sulfate d'argent; dans ce cas, on peut dissoudre les halogénures d'argent dans une solution diluée de cyanure de potassium où on les dose ensuite.

Signalons également la méthode de Winkle et Smith⁽⁵³⁾ qui dosent les halogènes en envoyant les produits de la combustion de la substance par l'air dans une solution alcaline de sulfite de sodium; l'excès de sulfite est oxydé et les halogènes dosés volumétriquement par la méthode de Volhard^(*).

De même, le dosage du soufre peut dans tous les cas être combiné avec celui du carbone et de l'hydrogène. Par combustion rapide d'une substance organique, le soufre brûle en donnant de l'anhydride sulfureux et un peu d'anhydride sulfurique; le premier se combine intégralement au bioxyde de plomb, dès la température ordinaire, mais pour que ce dernier réactif absorbe la totalité de l'anhydride sulfurique, il est indispensable que la température des gaz de la combustion ne descende pas au-dessous de 320° avant d'arriver au bioxyde; sinon, l'anhydride sulfurique se combinerait à la vapeur d'eau pour donner de l'acide sulfurique qui pourrait ne pas réagir.

En plaçant donc les nacelles à bioxyde de plomb suffisamment près du catalyseur, on est certain d'arrêter tout le soufre sous forme de sulfate de plomb. Le bioxyde est alors traité par une solution de carbonate de sodium à chaud et l'acide sulfurique est dosé dans la liqueur obtenue par les procédés ordinaires.

Marek⁽⁵⁴⁾ oxyde le corps dans son appareil par l'oxygène humide et envoie les vapeurs dans l'eau oxygénée. Il dose l'acide sulfurique, dans la solution obtenue, par alcalimétrie, s'il n'y a ni halogènes, ni phosphore, ni arsenic dans la substance; sinon, il opère gravimétriquement.

Auzies⁽⁵¹⁾ dose simultanément les halogènes et le soufre en oxydant la substance en présence d'amiante thoriné; le gaz sulfureux est absorbé par le bioxyde de plomb et les halogènes par le chromate d'argent. Les halogénures d'argent formés sont séparés s'il y a lieu par l'ammoniaque qui dissout le chlorure.

Signalons également une méthode de dosage simultané du soufre et des halogènes due à Léonard⁽⁵⁵⁾ qui brûle la substance par un courant d'air chargé de vapeurs d'acide azotique et fait passer les gaz dans une solution d'azotate d'argent.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE PAR COMBUSTION DANS LA BOMBE CALORIMÉTRIQUE (**)

Cette méthode, imaginée par Berthelot⁽⁵⁷⁾ dès 1892, consiste à brûler la substance dans de l'oxygène comprimé à 25 atmosphères environ; la combustion

(*) La méthode de Volhard consiste à précipiter les halogénures d'argent par un excès d'une liqueur titrée d'azotate d'argent et à doser cet excès par une liqueur titrée de sulfocyanure de potassium en présence de quelques gouttes d'alun ferrique.

(**) Voir une monographie de la question due à Glekin et Poppenberg⁽⁵⁶⁾.

est *instantanée et complète* ; il suffit alors de détendre les gaz et de les envoyer dans les appareils d'absorption. En une seule expérience de très courte durée, on peut déterminer simultanément la chaleur de combustion du corps et sa composition centésimale. Cette méthode si simple en principe présente de notables difficultés, notamment quand le corps contient de l'azote, des halogènes ou du soufre (*). Hempel⁽⁵⁹⁾ est cependant arrivé à des résultats intéressants en construisant une bombe de petites dimensions, spécialement adaptée pour cet usage.

Wilde et Lochte⁽⁶⁰⁾ ont légèrement modifié le mode opératoire en produisant la combustion en présence de baryte titrée.

MÉTHODES D'OXYDATION PAR VOIE HUMIDE ou PAR VOIE IGNÉE

Dosage du carbone par voie humide. — Cross et Bevan⁽⁶¹⁾ ont les premiers, en 1885, songé à utiliser, pour la détermination du carbone dans les matières organiques, un procédé de dosage de cet élément dans les fontes, dû à Ullgren et Wiborgh. Ce procédé consiste à attaquer la matière carbonée par le mélange sulfochromique et à absorber le gaz carbonique formé, dans un tube taré à potasse ; ultérieurement, pour obtenir plus de précision, ils ont mesuré le volume de gaz carbonique dégagé à l'aide d'une burette de Bundt.

Desgrez⁽⁶²⁾ perfectionna la technique de Cross et Bevan et montra l'intérêt qu'elle présente en chimie biologique ; l'appareil sans bouchon qu'il imagina est encore employé aujourd'hui. Un peu plus tard, Gailhat⁽⁶³⁾ préconisa le dosage du gaz carbonique formé, par acidimétrie, en l'absorbant par un excès d'une solution titrée de baryte.

Tangl et von Kereszty⁽⁶⁴⁾, puis Simon et Guyot⁽⁶⁵⁾ remarquèrent que la méthode de Cross et Bevan conduisait parfois à des erreurs, certains corps oxydés par le mélange sulfo-chromique dégageant le carbone partie sous forme d'anhydride carbonique, partie sous forme d'oxyde de carbone (**). Pour obvier à cet inconvénient, les premiers conseillent de faire passer le gaz à travers un tube à oxyde de cuivre, pour oxyder l'oxyde de carbone, et au besoin sur du bioxyde de plomb, pour arrêter les halogènes ; les autres remarquent qu'en remplaçant l'anhydride chromique ou le bichromate de potassium par le chromate (***) ou le bichromate d'argent, la substance est entièrement brûlée au maximum (****). La méthode de Simon⁽⁶⁷⁾ est d'une

(*) Garelli et Saladini⁽⁵⁸⁾ ont cependant indiqué une technique pour le dosage du soufre par la bombe.

(**) L'erreur n'existe que dans les méthodes pondérales, car le volume de gaz dégagés reste le même qu'il y ait ou non de l'oxyde de carbone.

(***) Pour oxyder quelques décigrammes de substance, Simon emploie un mélange de 15 centimètres cubes d'acide sulfurique et de 12 grammes de chromate d'argent.

(****) Florentin⁽⁶⁶⁾ a montré qu'on réalise également une combustion complète en ajoutant au mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium certains catalyseurs comme le mercure.

application très générale et présente sur les procédés par voie sèche l'avantage d'éviter la formation d'un dépôt de graphite difficile à brûler ; elle a l'inconvénient d'être assez coûteuse et de ne pas donner simultanément le pourcentage d'hydrogène. Cependant, Simon et Guillaumin⁽⁶⁸⁾ ont montré qu'il est possible de doser l'hydrogène en employant une quantité déterminée de bichromate et dosant l'excès soit par les méthodes analytiques habituelles, soit de préférence en l'utilisant pour brûler une substance connue.

D'autres oxydants que les mélanges sulfo-chromiques ont été expérimentés ; citons : le mélange d'acide sulfurique et d'anhydride permanganique employé par Durand⁽⁶⁹⁾, l'acide de Caro préconisé par Migault⁽⁷⁰⁾, les solutions de persulfate de potassium recommandées par Franz et Lutze⁽⁷¹⁾ pour les corps solubles dans l'eau.

Dosage des halogènes, du soufre et autres éléments par voie humide. — L'oxydation sulfochromique a été appliquée par Baubigny et Chavanne⁽⁷²⁾ pour le dosage des halogènes. Dans un ballon B réuni à un système de barboteurs (fig. 30), analogues à l'absorbteur de Liebig, on introduit 40 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, 6 grammes de bichromate de potassium, 1 gramme d'azotate d'argent et quelques décigrammes de la substance ; puis on chauffe progressivement au bain d'huile jusqu'à 180°. Le chlore et le brome se dégagent, entraînés par un courant de gaz carbonique envoyé par le tube a ; ils sont recueillis dans une solution de sulfite de sodium où ils passent à l'état de chlorures et bromure de sodium et où on peut les doser par la méthode classique. Quant à l'iode, il est resté dans le ballon sous forme d'iodate IO_3Ag ; pour le doser, on dilue le contenu et on le précipite à l'état d'iodure par un courant de gaz sulfureux. Robertson⁽⁷³⁾, Vieböck⁽⁷⁴⁾ utilisent également l'oxydation sulfochromique ($\text{SO}_4\text{H}^2 + \text{CrO}_3$), mais ils recueillent les produits volatils dans de l'eau oxygénée. Rupp et Lehmann⁽⁷⁵⁾ opèrent l'oxydation en présence d'azotate d'argent par un mélange de permanganate et d'acide sulfurique.

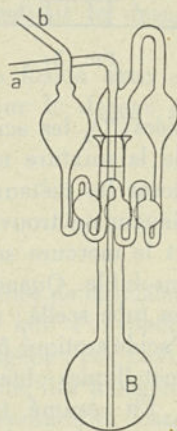


FIG. 30.

Mandel et Neuberger⁽⁷⁶⁾ ont proposé, pour le dosage de divers éléments (halogènes, soufre, phosphore, arsenic), la destruction de la matière organique par le perhydrol en présence d'azotate ferrique ; il y a oxydation et hydrolyse simultanées et cette opération peut servir, à la fois, pour l'analyse qualitative et quantitative de ces divers éléments.

MÉTHODE DE CARIUS. — Une méthode imaginée par Carius⁽⁷⁷⁾ dès 1860 permet le dosage d'un grand nombre d'éléments contenus dans les matières organiques, carbone, hydrogène et oxygène exceptés. Elle consiste à détruire la substance par l'acide azotique concentré en tube scellé, à une température comprise entre 200 et 300°. On pèse 1 à 2 décigrammes de la substance dans un petit tube que l'on introduit dans le tube à réaction T où se trouve l'acide

azotique fumant (2 centimètres cubes environ). Le tube est ensuite étiré au chalumeau, fermé et introduit dans une gaine d'acier G avec fermeture à vis (fig. 31); le tout est chauffé vers 200° pendant 4 ou 5 heures. Après refroidissement, on chauffe la pointe, tout en maintenant le tube dans sa gaine, de manière à laisser dégager le gaz sous pression, sans danger. On coupe alors le tube par un trait de lime et on en verse le contenu dans un vase.

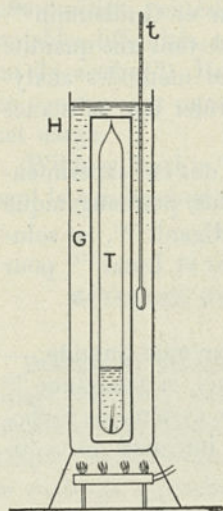


FIG. 31.

Dans le cas des halogènes, on ajoute dans le tube de l'azotate d'argent et il suffit de peser le précipité d'halogénure d'argent formé. Pour les substances sulfurées, il y a lieu de chasser l'acide azotique mélangé à l'acide sulfurique formé, avant d'ajouter le chlorure de baryum, car le sulfate de baryum a la propriété d'adsorber l'azotate $(NO^3)^2Ba$; à cet effet, on évapore plusieurs fois le contenu du tube après avoir ajouté chaque fois de l'acide chlorhydrique concentré qui chasse l'acide azotique. A la fin on étend à 200 centimètres cubes avec de l'eau acidulée, et on précipite à l'ébullition par une solution de chlorure de baryum.

La méthode de Carius permet également l'analyse des substances sélénées (*), phosphorées ou arsénées(**), les acides phosphorique ou arsenique formés étant dosés à l'aide de la mixture magnésienne. C'est à elle également qu'on a recours pour doser les métaux volatils comme l'antimoine, le mercure, l'étain. Dans la liqueur on trouve l'antimoine sous forme d'acide antimonique, le cadmium et le mercure sous forme d'azotates; l'étain donne l'acide métastannique insoluble. Quand l'oxyde du métal est stable au rouge, il est inutile d'opérer en tube scellé; on évapore dans un creuset le sel de poids connu avec de l'acide azotique fumant et on calcine le résidu. Dans tous les cas, les composés métalliques obtenus sont dosés suivant les méthodes de l'analyse minérale.

En résumé, la méthode de Carius est d'un emploi très général et c'est presque la seule utilisable pour l'analyse des substances volatiles; malheureusement elle est assez dangereuse, les pressions réalisées dans le tube étant parfois considérables et pouvant donner lieu à des explosions.

Méthodes d'oxydation par voie ignée. — Ces méthodes sont surtout utilisées pour le dosage des halogènes et du soufre dans les matières organiques non volatiles(***) ; elles consistent à chauffer la substance en creuset avec un mélange fusible d'un oxydant et d'un carbonate alcalin ou d'une base alcaline.

(*) Bauer⁽⁷⁸⁾ dose le sélénium dans la liqueur en le précipitant sous forme métalloïdique, par le sulfite de sodium.

(**) Pour le dosage de l'arsenic, on pourra se reporter aux travaux de Little, Cahen et Morgan⁽⁷⁹⁾, de Robertson⁽⁸⁰⁾, de Newberg⁽⁸¹⁾, de Deckert⁽⁸²⁾ et de Das-Gupta⁽⁸³⁾.

(***) Kuhn et Fortunat l'Orsa⁽⁸⁴⁾ ont pu doser le carbone et l'hydrogène par voie ignée en oxydant la substance par un poids donné d'anhydride chromique fondu.

Dans ces conditions, les halogènes et le soufre sont transformés en halogénures et sulfate alcalins. On reprend par l'eau et les halogènes sont dosés soit pondéralement, soit volumétriquement par la méthode de Volhard (note * p. 41)⁽¹⁷⁾, tandis que le soufre est toujours transformé en sulfate de baryum.

Liebig le premier a appliqué une telle méthode au dosage du soufre par fusion, dans un creuset d'argent, avec un mélange de potasse (8 parties) et d'azotate de potassium (1 partie); Volhard (*loc. cit.*)⁽¹⁵⁾ a utilisé le même mélange pour le dosage des halogènes, mais ces méthodes anciennes sont remplacées actuellement par la méthode de Pringsheim⁽⁸⁵⁾ qui consiste à attaquer quelques décigrammes de substance, par environ 18 fois ce poids de bioxyde de sodium (*), dans un creuset d'acier muni d'un couvercle percé d'un trou qui permet l'allumage de la masse par introduction d'un fil de fer incandescent.

Le creuset est ensuite plongé dans l'eau et la solution filtrée est versée dans un excès d'acide sulfureux qui neutralise l'alcali et réduit les composés oxygénés des halogènes qui ont pu se former; on dose alors les halogènes par les méthodes classiques. Von Konek⁽⁸⁷⁾, puis Pringsheim⁽⁸⁸⁾ ont montré que le peroxyde de sodium convenait également pour le dosage du soufre. Warunis⁽⁸⁹⁾ a modifié quelque peu la méthode de Pringsheim; Gebauer, Fullnegg et Petersil⁽⁹⁰⁾ ont indiqué dans quelles conditions elle permettait le dosage simultané du soufre et des halogènes.

Signalons enfin que Feigl et Schorr⁽⁹¹⁾ préconisent la fusion avec un mélange de carbonate de sodium et de permanganate pour le dosage du soufre, du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine.

PROCÉDÉS PAR RÉDUCTION

La destruction des matières organiques par l'action combinée de la chaleur et des réducteurs est d'une application moins générale que l'oxydation puisqu'elle ne permet de doser ni le carbone, ni l'hydrogène; par contre ces deux méthodes sont équivalentes pour le dosage de l'azote, des halogènes et du soufre, et la première se prête beaucoup mieux que la seconde au dosage de l'oxygène, ce qui en fait ressortir l'intérêt. Nous examinerons successivement les méthodes de réduction par voie humide, puis les méthodes d'hydrogénation catalytique, plus récentes.

DOSAGE DES HALOGÈNES ET DU SOUFRE

C'est Kékulé qui le premier a signalé que, sous l'action de l'hydrogène naissant, produit par l'eau et l'amalgame de sodium, les halogènes combinés d'un grand nombre de composés organiques(**) passent à l'état de sels

(*) C'est Von Asboth⁽⁸⁶⁾ qui le premier a préconisé l'emploi de ce peroxyde.

(**) Il y a exception pour les dérivés de substitution halogénés de la série aromatique.

alcalins, mais le premier procédé pratique de dosage des halogènes par réduction a été indiqué par Stepanow⁽⁹²⁾. Cet auteur place la substance à analyser avec de l'alcool et du sodium dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. Les halogénures formés sont ensuite dosés en solution aqueuse. La méthode de Stepanow a été perfectionnée par Bacon⁽⁹³⁾ puis par Favrel et Buchner⁽⁹⁴⁾; ces derniers, par l'emploi d'alcool amylique dont le point d'ébullition est plus élevé, accélèrent la minéralisation des halogènes.

REMARQUE. — A ces procédés par réduction on peut rattacher : 1° une méthode de dosage de l'hydrogène due à Giral⁽⁹⁵⁾ et qui consiste à chauffer la substance dans un tube à combustion avec du magnésium, préalablement calciné dans un courant d'hydrogène : tout l'hydrogène de la substance se dégage et peut être recueilli ; 2° la méthode du *nitromètre de Lunge* qui est applicable aux esters nitreux et nitriques et qui sera développée dans l'étude des explosifs. Cette méthode repose sur la réduction de l'acide azotique en oxyde azotique, par le mercure en présence d'acide sulfurique ; la lecture du volume de gaz dégagé permet de calculer la teneur en azote de ces dérivés.

HYDROGÉNATION CATALYTIQUE. — MÉTHODES DE TER MEULEN POUR LE DOSAGE DE L'OXYGÈNE, DE L'AZOTE, DES HALOGENES ET DU SOUFRE

Depuis 1922, Ter Meulen, en collaboration avec Heslinga, a mis sur pied toute une technique pour le dosage d'un grand nombre d'éléments contenus dans les substances organiques, basée sur la destruction de ces corps par chauffage dans un courant d'hydrogène, généralement en présence d'un catalyseur ; les méthodes qu'il a instaurées ont fait leurs preuves et commencent à se répandre dans les laboratoires (*).

Le dosage de l'oxygène⁽⁹⁶⁾ s'effectue en envoyant de l'hydrogène exempt d'oxygène et de vapeur d'eau dans un tube de quartz où se trouvent successivement une nacelle contenant l'échantillon, une colonne d'amianté pur chauffée au rouge(**) et une nacelle en nickel remplie de poudre de nickel et portée à 350° ; les gaz passent ensuite dans deux tubes d'absorption à chlorure de calcium. La substance gazéifiée passant avec l'hydrogène sur l'amianté incandescent donne un mélange de vapeur d'eau, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone(***) ; au contact du nickel réduit ces deux gaz sont transformés en méthane et vapeur d'eau, si bien que tout l'oxygène de la substance est à l'état d'eau. Si des traces de gaz carbonique échappent à la réduction, elles sont absorbées par un tube à chaux sodée placé à la suite des tubes à chlorure de calcium.

(*) On consultera utilement l'ouvrage de Ter Meulen et Heslinga « Nouvelles méthodes d'analyse chimique organique », Dunod, Paris, 2^e édition, 1932.

(**) Ter Meulen utilise un four Fletcher ou un four Hoovers chauffés au gaz.

(***) Il convient de signaler que Boswell⁽⁹⁷⁾, avant Ter Meulen, avait indiqué un procédé de dosage de l'oxygène par destruction de la substance à haute température dans un courant d'hydrogène ; mais Boswell n'opérant pas en présence de catalyseur, il devait doser, outre l'eau formée, l'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone.

La présence d'éléments étrangers (azote, soufre, halogènes) conduit à quelques modifications de l'appareil.

Pour doser l'azote⁽⁹⁸⁾, Ter Meulen mélange la substance avec du nickel réduit et chauffe le tout dans un courant d'hydrogène ; pour être certain de la transformation intégrale de l'azote combiné en ammoniac, il fait passer le mélange sur de l'amiante nickelé maintenu à 300°.

L'ammoniac est recueilli dans un tube d'absorption contenant de l'eau où on le dose par un titrage avec un acide, au fur et à mesure de sa formation.

Si la substance azotée est halogénée, on retient les hydracides formés par une colonne de chaux sodée.

Pour les substances halogénées⁽⁹⁹⁾, Ter Meulen a constaté que la transformation en hydracide, par chauffage dans un courant d'hydrogène, est incomplète, même en présence de nickel ; heureusement un catalyseur gazeux, l'ammoniac, rend la transformation intégrale. Il dirige donc sur la substance, placée dans le tube de quartz, un courant d'hydrogène qui a barboté dans une solution concentrée d'ammoniac ; le milieu du tube étant fortement chauffé, l'halogénure d'ammonium se dépose, immédiatement après la partie chauffée, contre les parois froides du tube. On rince alors le tube avec de l'eau et on peut procéder au dosage de l'halogène par les méthodes classiques.

Un composé organique contenant du soufre⁽¹⁰⁰⁾ donne uniquement de l'hydrogène sulfuré quand on le chauffe dans un courant d'hydrogène, à condition de faire passer le mélange des gaz provenant de la substance et l'hydrogène sur de l'amiante pur porté au rouge ; il n'est point besoin dans ce cas d'employer un catalyseur. L'hydrogène sulfuré est recueilli dans une solution de soude caustique ; après l'opération, on fait couler la solution dans un excès de liqueur titrée d'iode, acidulée, et on titre en retour par une solution titrée de thiosulfate.

Signalons pour terminer que Ter Meulen⁽¹⁰¹⁾ a pu doser, par hydrogénation, l'arsenic, le cadmium, le mercure contenus dans les substances organiques, ces corps étant obtenus à l'état métallique.

MÉTHODES DE DESTRUCTION PAR DIVERS AGENTS MINÉRALISANTS

Dosage de l'azote et des halogènes par action des alcalis. — Un procédé de dosage de l'azote organique, imaginé par Will et Varrentrapp⁽¹⁰²⁾ en 1841, consiste à calciner la substance organique avec la chaux sodée ; dans ces conditions l'azote est généralement transformé en ammoniac qu'on dose en le recueillant dans un excès d'une solution titrée d'acide sulfurique et utilisant la méthode en retour. Ce procédé qui, au début, a rendu de grands services n'est plus actuellement que d'un emploi restreint, un assez grand nombre de composés azotés, comme les dérivés nitrés, ne donnant pas d'ammoniac dans ces conditions ; on lui préfère de beaucoup, dans les laboratoires et dans l'industrie, la méthode de Kjeldahl que nous allons étudier (voir p. 48).

Bibl. p. 58.

[H. PARISELLE]

La décomposition des matières organiques par les bases est surtout utilisée pour le dosage des halogènes d'après l'ancien procédé de Liebig. A cet effet, dans un tube en verre peu fusible de 40 centimètres de longueur, fermé à une extrémité, on introduit un peu de chaux pure, puis la substance placée dans un petit tube de verre et, enfin, de la chaux pure. Le tube ainsi préparé est chauffé au rouge sombre en commençant par la partie ouverte. Après refroidissement, le contenu du tube est projeté dans une assez grande quantité d'eau (250 centimètres cubes environ) et on ajoute de l'acide azotique jusqu'à dissolution complète de la chaux. On filtre pour séparer le charbon, puis on ajoute de l'azotate d'argent en excès et on pèse le précipité d'halogénure d'argent obtenu ; on peut aussi opérer volumétriquement selon la méthode de Volhard (*loc. cit.*).

Sabetay et Bléger⁽¹⁰³⁾ ont utilisé, pour le dosage des halogènes dans les composés peu volatils, la potasse caustique en solution dans l'alcool benzylique ; l'attaque se fait dans un creuset de pyrex chauffé au bain de sable ; les halogénures de potassium se déposent quantitativement.

Plus récemment, Krétoff, Pautchenko et Sawitch⁽¹⁰⁴⁾ ont préconisé, pour la minéralisation des dérivés halogénés organiques, le sulfure de sodium SNa^2 , $9\text{H}^2\text{O}$, le titrage des halogènes se faisant par la méthode de Volhard.

Dosage des halogènes par le sodammonium. Méthode de Chablay. — Le point de départ de cette méthode est la propriété que possèdent les métaux ammonium de fixer instantanément, à basse température, les halogènes des matières organiques. Chablay⁽¹⁰⁵⁾ fait agir du sodium sur de l'ammoniac liquéfié, convenablement refroidi, et il ajoute, à la solution ammoniacale de sodammonium NH^3Na ainsi obtenue, la substance organique. La réaction terminée, il évapore l'ammoniac, détruit le sodium par l'air humide et reprend par l'eau.

Les halogènes sont dosés dans la solution, après neutralisation par l'acide azotique selon la méthode de Volhard.

Clifford⁽¹⁰⁶⁾ a signalé une cause d'erreur possible dans la méthode de Chablay, due à la formation de faibles quantités de cyanure de sodium ; pour éliminer ce dernier, il acidule la solution par l'acide acétique et fait bouillir pour chasser l'acide cyanhydrique.

MINÉRALISATION PAR L'ACIDE SULFURIQUE. — MÉTHODE DE KJELDAHL

Heintz et Rogsky ont découvert que l'acide sulfurique concentré et bouillant a la propriété de détruire un grand nombre de matières organiques azotées, l'azote passant à l'état de sulfate d'ammonium. Cette *minéralisation* est due vraisemblablement à une oxydation et à une réduction simultanées de la substance, l'acide sulfurique brûlant le carbone et l'hydrogène, tandis que le gaz sulfureux formé réduirait l'azote à l'état d'ammoniac. C'est Kjeldahl⁽¹⁰⁷⁾ qui, en 1883, proposa une méthode de dosage de l'azote basée sur cette propriété.

Bibl. p. 58.

[H. PARISELLE]

En principe, la substance (2 décigrammes à 2 grammes) est détruite dans un petit matras par l'acide sulfurique concentré et bouillant (25 centimètres cubes environ), destruction facilitée par la présence d'un catalyseur (Kjeldahl utilisait le permanganate). Il se dégage du gaz carbonique et du gaz sulfureux, tandis que l'azote reste à l'état de sulfate d'ammonium.

Le liquide limpide obtenu est alors dilué et additionné d'un excès de soude; le tout est porté à l'ébullition dans un grand matras surmonté d'un réfrigérant à reflux (fig. 33); le gaz ammoniac qui se dégage est reçu dans un volume connu d'une solution titrée d'acide sulfurique. Il suffit alors de doser l'excès d'acide sulfurique au moyen d'une solution titrée de soude pour avoir la quantité d'ammoniac formé et, par suite, la teneur en azote de la substance.

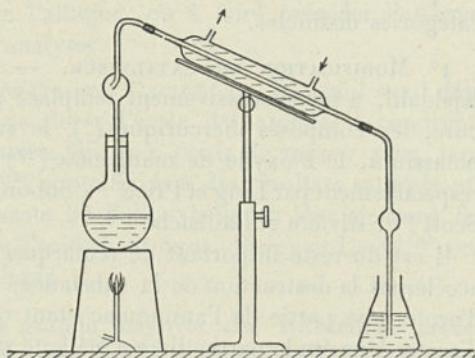


FIG. 33.

Modifications apportées à la méthode de Kjeldahl. — La méthode de Kjeldahl n'est pratiquement applicable qu'aux corps organiques présentant les fonctions amine, amide ou nitrile, comme du reste la méthode de Will et Varrentrapp. Avec la plupart des autres fonctions azotées, on trouve, en l'appliquant, un déficit en azote, soit qu'une partie de l'azote se dégage à l'état élémentaire lors de la destruction de la substance, soit qu'il subsiste ou se transforme en composés hétérocycliques stables et non attaqués par la soude (*).

La méthode de Kjeldahl est, en particulier, en défaut pour les dérivés chez lesquels l'azote est lié à un ou plusieurs atomes d'oxygène (dérivés nitrés, nitrosés, esters nitriques) ou à un autre atome d'azote (dérivés azoxy, azo, hydrazo et azoïques) et pour la plupart des composés hétérocycliques. On ne peut du reste fixer d'une façon rigoureuse les limites d'application de cette méthode car, outre la fonction du corps, intervient également sa constitution (**).

De nombreuses modifications ont été apportées à la méthode de Kjeldahl en vue d'en augmenter la rapidité et dans le but d'en rendre l'application

(*) Il arrive parfois que l'azote se dégage, lors de l'attaque par la soude, sous forme d'amines, auquel cas l'analyse volumétrique donne le même résultat que s'il s'était dégagé sous forme d'ammoniac. On peut s'en apercevoir en recueillant les produits de la distillation dans l'acide chlorhydrique et en déterminant le poids du chlorure formé, après évaporation de la solution (voir, à ce sujet, le travail de MM. Villiers et Moreau Talon⁽¹⁰⁸⁾).

(**) C'est ainsi que Margosches et Vogel⁽¹⁰⁹⁾ ont montré que chez les nitrophénols, seuls les dérivés ortho se kjeldalissent, que Sisley et David⁽¹¹⁰⁾ ont constaté qu'inversement chez les nitrilines, les dérivés ortho sont les seuls à résister à la minéralisation.

plus générale. Sur ce sujet, la littérature est très touffue et on pourra consulter utilement un article de Salkowski⁽¹¹¹⁾ et la thèse de Levaltier⁽¹¹²⁾ qui ont fait l'histoire de cette question. Nous nous contenterons de citer les plus importantes de ces modifications que l'on peut rattacher à quatre catégories distinctes.

1° MODIFICATION DU CATALYSEUR. — Le permanganate, employé par Kjeldahl, a été successivement remplacé par le chlorure de platine, le mercure, les composés mercuriques (*), le sulfate de cuivre, le persulfate de potassium, le bioxyde de manganèse (***) et l'acide molybdique, préconisés respectivement par Ling et Price⁽¹¹³⁾, Soborowski⁽¹¹⁴⁾, Kruscher et Scharrer⁽¹¹⁵⁾, Scott⁽¹¹⁶⁾, Rivière et Bailbache⁽¹¹⁷⁾.

Il est du reste important de remarquer que les catalyseurs oxydants, qui accélèrent la destruction de la substance, donnent souvent lieu à un déficit d'azote, une partie de l'ammoniac étant oxydée et se dégageant sous forme d'azote. Une étude particulière a été faite sur ce sujet par Delépine⁽¹¹⁸⁾ et par Kempf⁽¹¹⁹⁾.

2° ADDITION A L'ACIDE SULFURIQUE DE SUBSTANCES DESTINÉES A ÉLEVER LA TEMPÉRATURE DE LA RÉACTION. — Kjeldahl avait déjà préconisé l'emploi de l'acide phosphorique pour élever la température d'ébullition de l'acide sulfurique dans le cas de substances difficiles à détruire, mais cet acide a l'inconvénient d'attaquer le verre. L'innovation la plus intéressante est due à Günning⁽¹²⁰⁾ qui utilise le mélange d'acide sulfurique et de sulfate de potassium.

Par l'emploi simultané de ces deux types de modifications, on arrive à des résultats satisfaisants pour un grand nombre de composés organiques azotés, y compris les acides aminés, les bases pyridiques, l'acide urique, qui donnent un déficit d'azote par la méthode ordinaire de Kjeldahl.

Villiers et Moreau Talon⁽¹⁰⁸⁾ emploient simultanément le mercure et le sulfate de potassium, Arnold et Wedemeyer⁽¹²¹⁾ utilisent le cuivre, le mercure et le sulfate de potassium, Sisley⁽¹²²⁾ enfin préconise les sulfates de cuivre et de potassium : il attaque $\frac{1}{2}$ gramme de substance environ par un mélange de 20 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66°, 10 grammes de sulfate de potassium et $\frac{1}{2}$ gramme de sulfate de cuivre ; la fin de la réaction, qui dure de 15 à 30 minutes, est indiquée par la coloration bleu pur de l'essai.

(*) Lorsqu'on utilise le mercure ou ses composés comme catalyseurs, il est indispensable de le précipiter après la réaction en ajoutant du sulfure, de l'hydrosulfite ou de l'hypophosphite de sodium. Faute de cette précaution, il subsisterait des combinaisons aminées du mercure qui pourraient résister à l'action de la soude.

(**) Au sujet de la catalyse par le bioxyde de manganèse il y a lieu de mentionner que Gailhat (*loc. cit.*)⁽⁶³⁾, en attaquant une matière organique azotée par un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse hydraté, arrive à doser en une seule opération le carbone, qui se dégage pendant l'attaque sous forme de gaz carbonique, et l'azote, qui reste sous forme de sulfate d'ammonium.

Malgré ces diverses modifications, la méthode de Kjeldahl reste en défaut avec la plupart des dérivés où l'azote est lié à un atome d'oxygène ou à un autre atome d'azote. Pour la rendre applicable, on a cherché à ajouter, à l'acide sulfurique, une substance réductrice qui favorise la transformation de l'azote en ammoniac au cours de l'attaque, ou à faire précéder l'attaque d'une réduction de la substance à analyser.

3° ADDITION D'UNE SUBSTANCE RÉDUCTRICE A L'ACIDE. — Kjeldahl avait déjà montré que sa méthode permet de doser l'azote des azotates à condition d'ajouter à la substance trois à quatre fois son poids de sucre ; plus tard Asboth⁽¹²³⁾, Arnold et Wedemeyer⁽¹²¹⁾ sont arrivés à des résultats satisfaisants avec les dérivés renfermant de l'azote lié à l'oxygène en leur ajoutant du phénol, de l'acide salicylique ou de l'acide benzoïque. Sisley et David⁽¹¹⁰⁾ ont utilisé avec succès l'acide pyrogallique.

4° RÉDUCTION PRÉALABLE. — La grande majorité des substances précédemment signalées peuvent être analysées par la méthode de Kjeldahl quand on leur fait subir une réduction préalable. Kruger⁽¹²⁴⁾ utilise comme élément réducteur une liqueur très chlorhydrique de chlorure stanneux(*) et d'étain précipité, après quoi il détruit la substance réduite par l'acide sulfurique concentré, l'oxydant (en l'espèce $\text{Cr}^3\text{O}^7\text{K}^2$) n'étant ajouté qu'après l'attaque. Flamand et Prager⁽¹²⁵⁾ dissolvent la substance (2 décigrammes) dans l'alcool et utilisent comme mélange réducteur la poudre de zinc (1 gramme) et l'acide chlorhydrique concentré (5 centimètres cubes); la réduction terminée, ils attaquent la masse par un mélange d'acide sulfurique (10 centimètres cubes), de sulfate de potassium (6 grammes) et de sulfate de cuivre (0,67,5).

Fleury et Levaltier⁽¹²⁸⁾ emploient également le zinc en milieu acide, comme réducteur, mais ils ajoutent à l'acide sulfurique de l'acide phosphorique.

Enfin Jodlbauer⁽¹²⁹⁾ avait, bien avant, utilisé une méthode mixte, la réduction par la poudre de zinc étant complétée par une attaque à l'acide sulfurique, en présence de phénol.

Ces dernières méthodes ne sont pas d'une application courante car, outre qu'elles ont perdu la simplicité du procédé primitif de Kjeldahl, on n'est jamais certain qu'elles ne donneront pas de déficit d'azote avec un corps nouveau, les résultats de l'attaque pouvant varier notablement avec la structure du corps.

Pour donner une conclusion pratique à cette étude nous dirons que la méthode de Kjeldahl, plus simple d'application que la méthode de Dumas, ne devra être préférée à cette dernière, au laboratoire, que pour l'analyse des

(*) La réduction des dérivés nitrés et nitrosés par le chlorure stanneux a été également utilisée par Young et Sivani⁽¹²⁶⁾, Florentin et Vandenberghe⁽¹²⁷⁾ pour le dosage de l'azote, mais ces auteurs emploient une solution titrée de chlorure stanneux et dosent l'excès du réactif par une liqueur d'iode.

On étudiera également, à propos des explosifs, une méthode de dosage de l'azote, des dérivés nitrés et des esters nitriques par réduction, mais ces divers procédés très particuliers ne rentrent pas dans le cadre de cette étude.

amines, amides et nitriles, particulièrement pour le dosage de l'azote chez les substances qui renferment une très faible proportion de cet élément. Comme les plantes et les tissus animaux rentrent précisément dans ces cas et que d'autre part cette méthode permet d'effectuer simultanément un grand nombre de déterminations dans le minimum de temps, on s'explique pourquoi elle est très répandue dans les laboratoires industriels. Actuellement, que ce soit au laboratoire ou dans l'industrie, on utilise toujours la modification de Gunning, Arnold ou celle de Sisley (*loc. cit.*).

Lorsque dans un laboratoire on a la perspective d'avoir à analyser un grand nombre de substances azotées de constitutions très voisines, il est recommandé de s'assurer au préalable, sur l'une d'elles, que le procédé de Kjeldahl-Sisley donne le même résultat que la méthode de Dumas, après quoi le dosage de l'azote des autres substances pourra être effectué commodément et rapidement par le premier procédé.

DOSAGE DES MÉTAUX

Nous avons vu (p. 44) que la méthode d'oxydation de Carius permet le dosage des métaux dans les combinaisons organiques. Il est quelquefois plus simple de les minéraliser par l'acide sulfurique ; c'est précisément le cas des métaux alcalins ou alcalino-terreux et du plomb. Quelques décigrammes de la substance sont pesés dans un creuset de platine ou de porcelaine et, après les avoir imprégnés de quelques gouttes d'acide sulfurique pur, on évapore lentement et on calcine le résidu jusqu'à ce qu'il soit devenu parfaitement blanc ; on obtient ainsi un sulfate.

Lorsque l'on veut doser l'argent dans un sel insoluble, on peut, comme l'ont indiqué Lucas et Kemp⁽¹³⁰⁾, le dissoudre dans le cyanure de sodium, puis précipiter le sulfure d'argent par le sulfure de sodium.

Dans le cas plus général d'une matière organique complexe renfermant plusieurs métaux, il y a intérêt à en produire la calcination dans un four tel que celui de Guillemet (*loc. cit.*)⁽⁴⁾ ; on applique aux cendres les procédés de l'analyse minérale quantitative. Pour certaines matières organiques naturelles, du reste, on se contente souvent de déterminer la teneur en cendres.

CONCLUSION

Pour terminer l'étude systématique des méthodes d'analyse élémentaire groupées d'après le mode de destruction adopté, nous croyons utile de dresser un tableau récapitulatif indiquant les procédés les plus employés pour le dosage des principaux éléments.

Dosage simultané du carbone et de l'hydrogène. — Méthode de Liebig à l'oxyde de cuivre et méthodes rapides de Dennstedt, de Ter Meulen et de Marek.

Bibl. p. 58.

[H. PARISELLE]

Dosage du carbone seul. — Méthodes de Desgrez et de Simon au mélange sulfochromique.

Dosage de l'oxygène. — Méthode de Ter Meulen par hydrogénation catalytique.

Dosage de l'azote. — Méthodes de Dumas et de Dennstedt avec azotomètre. Méthode de Ter Meulen par hydrogénation. Méthode de Kjeldahl pour les composés aminés, amidés et les nitriles.

Dosage des halogènes. — Méthode de Liebig à la chaux. Méthode de Pringsheim au bioxyde de sodium. Méthode de Baubigny et Chavanne au mélange sulfochromique. Méthode de Carius à l'acide nitrique en tube scellé. Méthode de Dennstedt à l'argent. Méthode de Ter Meulen par hydrogénation catalytique.

Dosage du soufre. — Méthode de Carius. Méthode de Dennstedt au bioxyde de plomb. Méthode de Ter Meulen.

MICROANALYSE

La microchimie a pour but de réaliser des réactions, des séparations et des analyses en opérant sur des quantités minimales de substance ; ses méthodes ne diffèrent pas en principe de celles de la macrochimie, mais elles nécessitent un outillage et une technique spéciales. C'est Emich⁽¹³¹⁾ qui fut le principal promoteur de cette science, mais on doit à Pregl la solution du problème de la microanalyse organique élémentaire, solution qui lui fut inspirée par les recherches de Ramsay qui utilisa, pour déterminer la densité de l'émanation du radium, une *microbalance*, sensible à 1/100000 de milligramme, construite par Steele et Grant.

L'outil essentiel du chimiste qui veut faire de la microanalyse est en effet la microbalance^(*) ; celles qu'on utilise actuellement, dues à Kuhlmann ou à Longue, ne diffèrent d'une balance de précision ordinaire que par le soin méticuleux qui a été apporté à leur construction. La microbalance de Longue, la plus employée en France, est du type apériodique ; la lecture du micro-mètre fournit un nombre de 4 chiffres dont le premier représente les milligrammes ; elle permet donc d'apprécier les millièmes de milligramme sans qu'il soit nécessaire de manipuler des masses marquées inférieures au centigramme. Au sujet des précautions à observer lors des pesées à la microbalance et, en général, lors de l'exécution des diverses manipulations que comporte la microanalyse, le lecteur pourra se reporter à l'ouvrage de

(*) On trouvera la nomenclature des principaux types de microbalances dans un article de Cornubert : La microanalyse quantitative⁽¹³²⁾.

Pregl ⁽¹³³⁾ ; nous nous contenterons de donner une vue d'ensemble des différentes techniques en nous efforçant d'en faire ressortir les caractères essentiels.

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

Micro-Liebig. — Le tube à combustion, en verre d'Iéna ou en quartz, a 40 centimètres de long, 10 millimètres de diamètre extérieur et se termine d'un côté par un tube étroit ; il peut être chauffé par un brûleur spécial.

Ce tube contient une colonne *a* d'un mélange d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb placée entre deux bourres *b* de laine d'argent et un

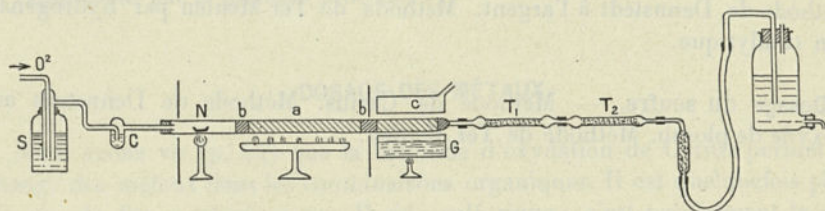


FIG. 34.

petit chargement *c* de bioxyde de plomb ⁽¹³⁴⁾. Ce dernier, déposé sur amiante, est destiné à retenir les oxydes d'azote mais, et c'est là un point capital, il doit être maintenu à une température rigoureusement constante, Pregl ayant remarqué que la quantité d'eau fixée par le bioxyde de plomb est fonction de la température. A cet effet la partie du tube renfermant le bioxyde est placée dans l'axe d'un cylindre creux *G*, rempli de cymène bouillant à la température constante de 176° ; cet organe essentiel porte le nom de *grenade*. Nicloux ⁽¹³⁴⁾ utilise comme grenade un bloc en aluminium chauffé électriquement et muni d'un régulateur ; Guillemet ⁽¹³⁵⁾ a recours au chauffage électrique, à la fois pour le tube à combustion et pour la grenade.

La substance est placée dans une micronacelle en platine *N*. Quant aux appareils d'absorption, ce sont de simples tubes droits qui comprennent une avant-chambre à chaque extrémité de manière à séparer le chargement de l'air extérieur, qui ne peut y pénétrer que par un double étranglement capillaire ; l'un *T*₁ renferme du chlorure de calcium, l'autre *T*₂ de la chaux sodée. Le courant d'oxygène qui traverse l'appareil doit avoir un débit très régulier, contrôlé par un compte-bulles *C* ; on peut le modifier par des régulateurs de pression tels que *S* qui suivent le gazomètre, et par un flacon de Mariotte placé après les tubes d'absorption.

La combustion elle-même ne dure que quelques minutes, mais celle-ci terminée, on doit faire passer bulle à bulle un courant d'air sec pendant 25 minutes ; les appareils d'absorption étant alors séparés on les pèse un quart d'heure après.

DOSAGE DE L'AZOTE

Micro-Dumas. — Le tube à combustion, identique à celui employé dans le micro-Liebig, comporte un chargement fixe placé du côté de la sortie des gaz et qui est constitué par du cuivre réduit *b* compris entre deux colonnes *a* et *c* d'oxyde de cuivre; il est suivi d'un chargement mobile que l'on introduit au moment de chaque dosage et qui est formé par le mélange *m* d'oxyde de cuivre pulvérulent et de la substance, compris entre deux colonnes

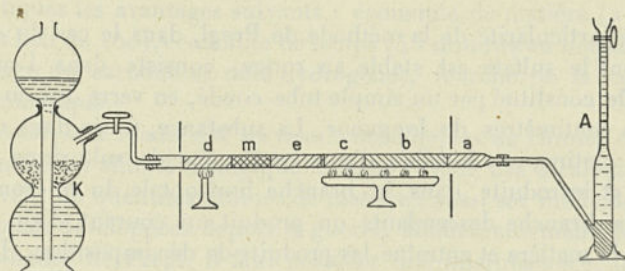


FIG. 35.

d'oxyde de cuivre en fils *d*, *e* (fig. 35). La particularité de ce chargement c'est qu'il se termine par de l'oxyde de cuivre et non par du cuivre.

La combustion s'effectue, comme dans le Dumas, dans un courant de gaz carbonique fourni par un appareil de Kipp, K; l'azote libéré est recueilli dans le micro-azotomètre A qui n'est autre qu'un tube contenant de la potasse et terminé à sa partie supérieure par un tube semi-capillaire de 1^{cc},5 gradué en centièmes de centimètre cube.

Micro-Kjeldahl. — La substance est introduite dans un matras en pyrex de 15 à 20 centimètres cubes avec 1 centimètre cube d'acide sulfurique, un peu de sulfate de potassium et un petit cristal de sulfate de cuivre (catalyseur); un chauffage de dix minutes suffit pour transformer l'azote organique en sulfate d'ammonium.

Ce sulfate est décomposé par la soude et la distillation de l'ammoniac est facilitée par un entraînement à la vapeur; après passage dans une allonge à boules et dans un réfrigérant, le gaz ammoniac est amené dans une solution d'acide chlorhydrique $\frac{N}{70}$; on titre en retour avec une solution de soude $\frac{N}{70}$ en présence du rouge méthyle: chaque centimètre cube d'alcali consommé correspond à 0^{mm},2 d'azote.

DOSAGE DES HALOGÈNES ET DU SOUFRE

Le microdosage de ces éléments peut se faire par la méthode de Carius, mais Pregl préfère effectuer la combustion de la substance dans l'oxygène et

diriger les produits de cette combustion sur une lame de platine portée au rouge ; après quoi les gaz passent dans un tube à perles imprégnées par une solution de carbonate de soude contenant un peu de bisulfite s'il s'agit de doser les halogènes, ou additionnée de quelques gouttes d'eau oxygénée dans le cas d'une substance sulfurée.

La précipitation soit de l'halogénure d'argent, soit du sulfate de baryum s'effectue dans l'eau de lavage des perles, acidifiée par l'acide azotique.

MICRODOSAGE DES MÉTAUX

La seule particularité de la méthode de Pregl, dans le cas du dosage des métaux dont le sulfate est stable au rouge, consiste dans l'emploi d'un micromoufle constitué par un simple tube coudé, en verre dur ou en quartz, de 15 à 20 centimètres de longueur. La substance, pesée dans une micro-nacelle de platine, est imbibée d'une goutte d'acide sulfurique étendu au cinquième et introduite dans la branche horizontale du micromoufle ; en chauffant la branche descendante on produit un courant d'air chaud qui décompose la matière et entraîne les produits de décomposition. L'opération terminée, une pesée à la microbalance donne le poids du sulfate.

PERFECTIONNEMENTS APPORTÉS AUX MÉTHODES DE PREGL

Après une étude critique des procédés de Pregl relatifs au micro-Liebig et au micro-Dumas, Dubsy et Granacher⁽¹³⁶⁾ proposèrent diverses modifications quant au chargement du tube et à l'emploi de la grenade. Quelques perfectionnements ont été également proposés par Diepolder⁽¹³⁷⁾, Muller et Willenberg⁽¹³⁸⁾, Schoeller⁽¹³⁹⁾, Lunde⁽¹⁴⁰⁾, Kemmerer et Hallett⁽¹⁴¹⁾, Dugard, Kerth, Brew et Porter⁽¹⁴²⁾, etc.

Pour les micro-Dumas, Rutgers⁽¹⁴³⁾ a proposé une amélioration permettant d'accélérer l'analyse dans le cas des composés nitrés, par une augmentation de la surface de contact. D'autres perfectionnements, dans le but d'augmenter la précision de la mesure du volume d'azote, sont dus à Nicloux⁽¹⁴⁴⁾ et à Figour⁽¹⁴⁵⁾, le premier utilisant une pipette de Cornec-Cottet, le second une jauge spéciale.

Pour les micro-Kjeldahl, Parnas et Wagner⁽¹⁴⁶⁾ ont construit un appareil permettant une utilisation continue sans démontage, ce qui est intéressant pour les dosages d'azote en série. Ling et Price⁽¹⁴⁷⁾ ont montré l'intérêt de l'emploi du réactif de Nessler pour le microdosage de l'ammoniac, réactif déjà proposé en 1907 par Chouchak et Pouget⁽¹⁴⁸⁾.

Polonovski et Vallée⁽¹⁴⁹⁾ ont décrit un procédé pour exécuter un micro-Kjeldahl sans appareillage spécial. Ils font l'attaque dans un tube en pyrex, libèrent l'ammoniac dans le même tube et l'entraînent par un courant d'air chaud (produit par une trompe) dans un tube renfermant une solution $\frac{N}{50}$ d'acide sulfurique. Ils titrent en retour en présence de rouge d'alizarine.

Pour le dosage des halogènes et du soufre, signalons les travaux de Donan⁽¹⁵⁰⁾, de Diepolder et Scheibe⁽¹⁵¹⁾, et de Funk et Kon⁽¹⁵²⁾.

Enfin quelques perfectionnements récents ont été apportés dans les microbalances par Holtz et Kuhlmann⁽¹⁵³⁾, et par Mc Bain et Tanner⁽¹⁵⁴⁾.

CONCLUSION

L'étude succincte qui précède montre que les méthodes de Pregl, plus ou moins perfectionnées par divers expérimentateurs, présentent sur les méthodes macroanalytiques les avantages suivants : économie de matière (2 à 4 milligrammes au lieu de 200), économie de temps (45 minutes au lieu de 2 heures pour le dosage du carbone et de l'hydrogène), marche de la combustion presque automatique.

La microanalyse a rendu des services considérables en chimie organique, particulièrement en chimie biologique et dans l'étude des alcaloïdes où l'on dispose souvent de quantités infimes de matière ; aussi ses méthodes se sont-elles rapidement développées depuis la guerre. Malheureusement, pour appliquer les méthodes de Pregl, il faut posséder une microbalance, instrument coûteux, et savoir s'en servir ; on s'explique donc pourquoi plusieurs chimistes se sont ingénies à trouver des procédés rapides d'analyse qui, sans l'emploi de microbalance, permettent cependant de n'opérer que sur des quantités très petites de matière, intermédiaires entre celles utilisées en micro et en macroanalyse. On a donné le nom de *semimicrodosages* à ce genre d'analyses.

Semimicrodosages. — Les bonnes balances de précision utilisées dans les laboratoires donnent théoriquement le dixième de milligramme ; si l'on désire faire des dosages avec une erreur relative de l'ordre de 1/500, il est possible de n'opérer que sur des quantités de matière de 5 à 8 centigrammes. Si l'on est conduit, pour les Liebig, à prendre trois fois plus de substance, cela tient à la nécessité d'obtenir un poids d'anhydride carbonique et surtout d'eau suffisants, compte tenu du poids relativement considérable des tubes d'absorption. Dans la plupart des méthodes d'analyse rapide et par l'emploi de la méthode de Wahl et Sisley (*loc. cit.*)⁽²⁰⁾, on arrive cependant à faire des dosages de carbone et d'hydrogène suffisamment précis en partant de 1 décigramme de substance, mais pour arriver à des résultats satisfaisants, en ne prenant que 6 ou 8 centigrammes de substance, il est indispensable d'apporter des modifications aux méthodes générales de mesure de la macroanalyse et ce sont ces modifications qui caractérisent la semimicroanalyse.

Pour éviter la pesée de l'eau, on peut utiliser celle-ci à libérer un gaz dosable volumétriquement : c'est ce qu'ont fait Lindner (*loc. cit.*)⁽²⁹⁾ et Hackspill (*loc. cit.*)⁽⁴⁸⁾.

Quant au gaz carbonique, au lieu de l'envoyer dans une solution de potasse ou sur la chaux sodée, on peut le faire absorber par une liqueur de baryte et, comme l'indique Polonovski⁽¹⁵⁵⁾, peser le précipité de carbonate dont le poids est quatre fois et demie plus fort que celui du gaz carbonique qui l'a

formé ; on peut aussi dissoudre ce précipité dans une liqueur titrée d'acide chlorhydrique et titrer en retour comme le fait Nicloux⁽¹⁵⁶⁾. En réalité, les semimicrodosages se pratiquent presque uniquement sur le carbone et l'azote, le carbone se dosant par voie humide selon la méthode Nicloux⁽¹⁵⁷⁾ et l'azote se déterminant, si la chose est possible, par un Kjeldahl, procédé qui donne toute la précision désirable.

Quant aux halogènes, Morel et Denoyel⁽¹⁵⁸⁾ ont montré qu'on les dose facilement par l'emploi combiné de l'appareil à semimicrodosage de Nicloux et des réactifs de Baubigny et Chavanne (*loc. cit.*)⁽⁷⁴⁾.

Analyse organique élémentaire et microanalyse. Bibliographie.

(1) BYK. Bestimmung des spezifischen Gewichts. Meth. organ. Chem. 1921. Thieme. Leipzig. 798 à 807. Brechungs-Index. Même ouvrage. 883-891. — (2) RHEINBOLDT. Bestimmung der Löslichkeit. Même ouvrage. 782-797. — (3) SCHEIBLER. Bestimmung des Drehungsvermögen. Même ouvrage. 843-882. — (4) GUILLEMET et SCHELL. Bull. Soc. Chim. 1933-53-47. — (5) VOLHARD. Liebigs Ann. 1878-490-40. — (6) PRINGSHEIM. Ber. 1904-37-2156. — (7) PICCARD. Helv. Chim. Acta. 1922-5-243. — (8) KEHRER. Ber. 1902-35-2523. — (9) LASSAIGNE. C. R. 1843-16-387.

(10) CASTELLANE. Gazz. chim. ital. 1904-34-357. — (11) ZENGHELIS. C. R. 1921-173-308. — (12) BERL. Z. angew. Chem. 1910-23-249. — (13) CARRIÈRE et LEENHARDT. Bull. Soc. Chim. 1924-35-1206. — (14) BLATCHLEY. Ind. Eng. Chemistry. Ann. Edison. 1931-3-13. — (15) WEIL. Ber. 1910-43-149. — (16) LINDNER. Ber. 1926-59-2806 ; 1927-60-124 ; 1930-63-949, 1133, 1396. — (17) VOLHARD. Liebigs Ann. 1894-284-241. — (18) HERAEUS. Pharm. Z. 1905-50-218. — (19) AVERY. Ind. Eng. Chemistry. 1928-20-1232.

(20) WAHL et SISLEY. Bull. Soc. Chim. 1928-43-1279. — (21) KURTENAKER. Z. anal. Chem. 1911-50-548. — (22) LIPPMANN et FLEISSNER. Monatsh. 1886-7-12. — (23) MEYER et TISCHBIEREK. Z. anal. Chem. 1930-80-241. — (24) HILPERT. Ber. 1913-46-949. — (25) CARRASCO. Chem. Ztg. 1907-1-1454. — (26) VIGREUX. Bull. Soc. Chim. 1913-13-955. — (27) BREDT et POSTH. Ann. 1895-285-385. — (28) YOE Mc. GAHEY et SMITH. Ind. Eng. Chemistry. 1928-20-656. — (29) LINDNER. Ber. 1922-55-2025.

(30) OSER. Monatsh. 1890-11-490. — (31) CARRASCO et PLANCHER. Accad. Lincei. 1905-14-II-608. — (32) DENNSTEDT. Ber. 1905-38-3730 ; 1906-39-1623 ; 1907-40-3677. — (33) DENNSTEDT. Vereinfachte Elementaranalyse. Meth. org. Chem. 1921. Thieme. Leipzig. 106 à 120. — (34) BAUMERT. Ber. 1907-40-3475. — (35) JACOBSEN. Ber. 1907-40-3475. — (36) BRETEAUX et LEROUX. Bull. Soc. Chim. 1908-3-15. — (37) HESLINGA. Rec. Trav. Chim. P.-B. 1924-43-551. — (38) TER MEULEN et HESLINGA. J. Am. Chem. Soc. 1931-53-1037. — (39) GLAUSER. Z. angew. Chem. 1921-34-154.

(40) MAREK. Bull. Soc. Chim. 1928-43-910 ; 1929-45-555. — (41) BOSWELL. J. Am. Chem. Soc. 1914-36-127. — (42) CHERBULIEZ. Helv. Chim. Acta. 1920-3-652. — (43) MEYER et STADLER. Ber. 1884-17-1576. — (44) MAREK. Bull. Soc. Chim. 1929-45-555. — (45) HEMPEL. Z. anal. Chem. 1878-17-409. — (46) FRANKLAND. J. Chem. Soc. London. 1911-99-1783. — (47) SVEDA et PROCKE. Chem. Listy. 1929-19-167. — (48) HACKSPILL et HECKEREN. C. R. 1923-177-59. — (49) HACKSPILL et HUART. Bull. Soc. Chim. 1925-35-800.

(50) VANDOVI et ALGRAIN. Bull. Soc. Chim. 1928-43-255. — (51) AUZIES. Bull. Soc. Chim. 1911-9-814. — (52) ARNDT. Ber. 1924-57-763. — (53) WINKLE et SMITH. J. Am. Chem. Soc. 1920-42-333. — (54) MAREK. Bull. Soc. Chim. 1928-43-1405. — (55) LÉONARD. J. Am. Chem. Soc. 1923-45-255. — (56) GLIKIN et POPPENBERG. Elementar analyse mittels der Berthelotschen Bombe. Meth. org. Chem. 1921. Thieme Leipzig. 121 à 130. — (57) BERTHELOT. C. R. 1892-114-317 et 1899-129-1002. — (58) GARELLI et SALADINI. Ann. Chim. Applicata. 1931-24-443. — (59) HEMPEL. Ber. 1897-30-202.

[H. PARISELLE]

- (60) WILDE et LOCHTE. *J. Am. Chem. Soc.* 1925-47-440. — (61) CROSS et BEVAN. *J. Chem. Soc. London.* 1888-53-889. — (62) DESGREZ. *C. R. Soc. Biol.* 1897-49-1077. — (63) GAILHAT. *Bull. Soc. Chim.* 1907-1-1016. — (64) TANGI et VON KERESZTY. *Biochem. Ztg.* 1911-32-266. — (65) SIMON et GUYOT. *C. R.* 1920-170-514. — (66) FLORENTIN. *Chimie Industrie.* 1924-11-875. — (67) SIMON. *C. R.* 1922-174-1706. — (68) SIMON et GUILLAUMIN. *C. R.* 1922-175-525 et 1923-176-1065. — (69) DURAND. *C. R.* 1924-17b-1193.
- (70) MIGAULT. *Chem. Ztg.* 1910-34-337. — (71) FRANZ et LUTZE. *Ber.* 1924-57-768. — (72) BAUBIGNY et CHAVANNE. *C. R.* 1903-136-1197; 1904-138-85. — (73) ROBERTSON. *J. Chem. Soc. London.* 1915-107-907. — (74) VIEBÖCK. *Ber.* 1932-65-586. — (75) RUPP et LEHMANN. *Arch. Pharmaz.* 1915-253-443. — (76) MANDEL et NEUBERG. *Biochem. Ztg.* 1915-70-196. — (77) CARIUS. *Liebigs Ann.* 1860-16-11; 1865-136-29; *Ber.* 1870-3-697. — (78) BAUER. *Ber.* 1915-48-507. — (79) LITTLE, CAHEN et MORGAN. *J. Chem. Soc. London.* 1909-95-1477.
- (80) ROBERTSON. *J. Am. Chem. Soc.* 1921-43-182. — (81) NEWBERG. *J. Chem. Soc. London.* 1925-127-1751. — (82) DECKERT. *Z. anal. Chem.* 1932-88-7. — (83) DAS-GUPTA. *J. Indian. Chem. Soc.* 1932-9-95. — (84) KUHN et FORTUNAT L'ORSA. *Z. angew. Chem.* 1931-44-847. — (85) PRINGSHEIM. *Ber.* 1903-36-4244; 1905-38-2459. — (86) VON ASBOTH. *Chem. Ztg.* 1895-19-2040. — (87) VON KONEK. *Z. angew. Chem.* 1903-16-518. — (88) PRINGSHEIM. *Ber.* 1908-41-4270. — (89) WARUNIS. *Chem. Ztg.* 1910-34-1285; 1911-35-906.
- (90) GEBAUER, FULLNEGG et PETERSIL. *Monatsh.* 1927-48-619. — (91) FEIGL et SCHORR. *Z. anal. Chem.* 1924-63-10. — (92) STEPANOW. *Ber.* 1906-39-4056. — (93) BACON. *Chem. News.* 1909-99-6. — (94) FAYREL et BUCHER. *Ann. Chim. Anal. (Chim. appl.).* 1927-9-321. — (95) GIRAL. *Anales Soc. española. Fis. Quim.* 1913-11-68. — (96) TER MEULEN. *Rec. Trav. Chim. P.-B.* 1922-41-509; 1924-43-899. — (97) BOSWELL. *J. Am. Chem. Soc.* 1913-35-284. — (98) TER MEULEN. *Rec. Trav. Chim. P.-B.* 1924-43-643; 1925-44-271; 1930-49-396. — (99) TER MEULEN et HESLINGA. *Rec. Trav. Chim. P.-B.* 1923-42-1093; 1928-47-698.
- (100) TER MEULEN. *Rec. Trav. Chim. P.-B.* 1922-41-112. — (101) TER MEULEN. *Rec. Trav. Chim. P.-B.* 1926-45-365; 1929-48-198. — (102) WILL et VARRENTRAPP. *Liebigs Ann.* 1841-39-257. — (103) SABETAY et BLÉGER. *Bull. Soc. Chim.* 1930-47-114. — (104) KRETOFF, PAUTCHENKO et SAWITCH. *J. Ch. G. Russe.* 1931-I-419. — (105) CHABLAY. *C. R.* 1907-144-203. — (106) CLIFFORD. *J. Am. Chem. Soc.* 1907-144-203. — (107) KJELDAHL. *Z. anal. Chem.* 1883-22-366. — (108) VILLIERS et MOREAU TALON. *Bull. Soc. Chim.* 1918-23-308. — (109) MARGOSCHES et VOGEL. *Ber.* 1922-55-1380.
- (110) SISLEY et DAVID. *Bull. Soc. Chim.* 1929-45-312. — (111) SELKOWSKI. *Bioch. Zeit.* 1917-82-60. — (112) LEVALTIER. *Thèse de Doct. Univ. (Pharmacie).* Paris. 1924. — (113) LING et PRICE. *J. Soc. Chem. Ind.* 1922-41-149. — (114) SOBOROWSKI. *Ann. Chim. anal. et Chim. appl.* 1922-4-266. — (115) KRUSCHNER et SCHARRE. *Z. anal. Ch.* 1922-41-149. — (116) SCOTT. *J. Am. Chem. Soc.* 1917-39-1044. — (117) RIVIÈRE et BAILBACHE. *Bull. Soc. Chim.* 1896-15-806. — (118) DELÉPINE. *Bull. Soc. Chim.* 1906-35-8. — (119) KEMPER. *Ber.* 1905-38-3972.
- (120) GÜNNING. *Z. anal. Ch.* 1889-28-188. — (121) ARNOLD et WEDEMEYER. *Z. anal. Ch.* 1891-31-525. — (122) SISLEY. *Bull. Soc. Chim.* 1899-21-708. — (123) ASBOTH. *Chem. Zentr.* 1886-17-161. — (124) KRÜGER. *Ber.* 1894-27-609. et 1633. — (125) FLAMAND et PRAGER. *Ber.* 1905-38-559. — (126) YOUNG et SIVANI. *J. Am. Chem. Soc.* 1897-19-812. — (127) FLORENTIN et VANDENBERGHE. *Bull. Soc. Chim.* 1920-27-158. — (128) FLEURY et LEVALTIER. *Bull. Soc. Chim.* 1927-37-330. — (129) JODLBAUER. *Chem. Zentr.* 1886-17-433.
- (130) LUCAS et KEMP. *J. Am. Chem. Soc.* 1927-39-2074. — (131) EMICH. *Mikrochemisches Praktikum.* 1924. Bergmann. München. Cf. *Z. angew. Chem.* 1931-44-725. — (132) CORNUBERT. *Rev. gén. sci.* 1920-442 et 1922-198. — (133) PREGI. *La microanalyse organique quantitative.* 1920. Les Presses universitaires. Paris. — (134) NICLOUX. *Bull. Soc. Chim.* 1924-35-1041. — (135) GUILLEMET. *Bull. Soc. Chim.* 1932-51-1616. — (136) DUBSKY et GRANACHER. *Helv. Chim. Acta.* 1912-2-63 et 76. — (137) DIEPOLDER. *Chem. Ztg.* 1919-43-353. — (138) MÜLLER et WILLENBERG. *J. prakt. Chem.* 1919-99-34. — (139) SCHOELLER. *Z. angew. Chem.* 1921-34-586.
- (140) LUNDE. *Biochem. Z.* 1926-176-157. — (141) KEMMERER et HALLET. *Ind. Eng. Chemistry.* 1927-19-173. — (142) DUGARD, KERTH, BREW et PORTER. *Chemistry Industry.*

[H. PARISELLE]

- 1928-47-17. — ⁽¹⁴³⁾ RUTGERS. C. R. 1931-193-51. — ⁽¹⁴⁴⁾ NICLOUX. Bull. Soc. Chim. biol. 1925-7-750. — ⁽¹⁴⁵⁾ FIGOUR. Bull. Soc. Chim. 1926-39-1492. — ⁽¹⁴⁶⁾ PARNAS et WAGNER. Biochem. Z. 1921-125-253. — ⁽¹⁴⁷⁾ LING et PRICE. J. Soc. Chem. Ind. 1922-41-149. — ⁽¹⁴⁸⁾ CHOUGHAK et POUGET. Bull. Soc. Chim. 1907-4-1173. — ⁽¹⁴⁹⁾ POLONOVSKI et VALLÉE. J. Pharm. Chim. 1921-24-129.
- (150) DONAU. Monatsh. 1912-33-169. — ⁽¹⁵¹⁾ DIEPOLDER et SCHEIBE. Chem. Ztg. 1919-43-353. — ⁽¹⁵²⁾ FUNK et KON. J. Am. Chem. Soc. 1926-48-1667. — ⁽¹⁵³⁾ HOLTZ et KUHLMANN. Ber. 1925-58-266. — ⁽¹⁵⁴⁾ MC. BAIN et TANNER. Proc. Roy. Soc. 1929-125-A-579. — ⁽¹⁵⁵⁾ POLONOVSKI. Bull. Soc. Chim. 1924-35-414. — ⁽¹⁵⁶⁾ NICLOUX. C. R. 1927-184-890. — ⁽¹⁵⁷⁾ NICLOUX. Bull. Soc. Chim. biol. 1927-9-639; 1928-10-1271 et C. R. Soc. biol. 1929-102-693. — ⁽¹⁵⁸⁾ MOREL et DENOYEL. Bull. Soc. Chim. 1931-49-1284.

DÉTERMINATION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE D'UN COMPOSÉ

Formules brutes et formules moléculaires. Polymérie. — Tous les éléments d'une substance ayant été dosés par les méthodes dont nous avons donné le principe, on traduit le résultat des analyses en pour cent, la composition centésimale en oxygène se calculant généralement par différence. Pour déterminer la formule qui représente la composition pondérale du corps, il suffit de diviser le nombre relatif à chaque élément par sa masse atomique et de rechercher un multiplicateur commun tel que tous les résultats soient entiers ou voisins d'un nombre entier. Si les nombres entiers α , β , γ , δ trouvés respectivement pour le carbone, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène... n'ont pas de diviseur commun, la formule $C^{\alpha}H^{\beta}N^{\gamma}O^{\delta}$ est la formule brute la plus simple représentant la composition pondérale du corps. On se rend compte que toute formule multiple de la précédente $(C^{\alpha}H^{\beta}N^{\gamma}O^{\delta})^n$ serait également conforme aux chiffres de l'analyse et il est indispensable de déterminer la valeur de n caractéristique du corps et qui, fixant sa masse moléculaire, permet de le différencier d'autres composés de même composition centésimale. C'est ainsi que l'aldéhyde formique, l'acide acétique, le trioxyméthylène et le glucose ont la même composition centésimale correspondant à la formule brute CH^2O . Leurs *formules moléculaires* $(CH^2O)^n$, qui doivent rendre compte de leurs propriétés chimiques et vérifier certaines lois physiques générales, permettront de les distinguer et on pourra avoir recours pour la détermination de n soit à des méthodes chimiques, soit à des méthodes physiques. On trouve, par divers procédés, pour les quatre corps précédents, les valeurs respectives $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$ et $n = 6$; on donne le nom de *polymères* à ces composés qui, ayant des compositions centésimales identiques, ont des masses moléculaires multiples de l'une d'entre elles.

MÉTHODES CHIMIQUES

Il arrive fréquemment que la nature de la réaction qui donne naissance à un corps permet de fixer avec une presque certitude la formule moléculaire

Bibl. p. 79.

[H. PARISELLE]

de ce corps ; il suffit alors pour contrôler cette hypothèse de faire l'analyse élémentaire du composé isolé. D'autres fois, lorsqu'on hésite sur la valeur à attribuer au coefficient n , on peut la déterminer par des recherches chimiques appropriées qui sont particulièrement simples lorsque le corps peut former un sel, c'est-à-dire lorsqu'on a affaire à un acide ou à une base organique.

Dans le cas d'un acide, on prépare son sel neutre d'argent dont on détermine facilement la masse moléculaire si l'on connaît le nombre de fonctions acides du composé étudié ; celle de l'acide s'en déduit facilement.

Ainsi l'analyse élémentaire de l'acide acétique conduit à lui assigner la formule brute ou empirique CH_2O ; or l'étude de ses propriétés montre que c'est un monoacide et, de l'analyse de son sel d'argent on déduit que la masse de la partie organique combinée à 108 grammes d'argent est de 59 grammes ; Ag ayant remplacé un atome d'hydrogène, la masse moléculaire de l'acide est 60 grammes et correspond à la formule $(\text{CH}_2\text{O})^2$.

Pour une base, on opère d'une façon analogue en la combinant à l'acide chlorhydrique ou, si c'est possible, à l'acide chlorplatiniqne, en se rappelant que ce dernier acide se combine à deux molécules d'une base monovalente. Le dosage du platine combiné, qui s'obtient facilement par une calcination, renseigne sur la masse moléculaire cherchée.

Dans le cas le plus fréquent où le composé étudié n'est ni un acide ni une base, il est généralement difficile d'obtenir par voie chimique sa masse moléculaire ; si le corps donne facilement des réactions de substitution avec les halogènes, on peut cependant obtenir des indications intéressantes en cherchant la fraction de l'hydrogène total substituable par l'halogène.

Ainsi l'analyse du benzène conduit à lui attribuer la formule $(\text{CH})^n$; or, en faisant agir d'une façon ménagée le brome sur ce carbure, on obtient un dérivé bromé auquel l'analyse assigne la formule simplifiée $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}$. On voit donc que le remplacement de l'hydrogène par le brome dans le benzène se fait par sixième et il est naturel de prendre $n = 6$ ou un multiple de 6 pour justifier cette propriété.

Cet exemple montre que la détermination chimique des masses moléculaires, lorsqu'elle est possible, ne donne pas toujours une certitude. On a plus souvent recours à des méthodes physiques qui utilisent les lois physiques générales auxquelles obéissent les masses moléculaires.

MÉTHODES PHYSIQUES

CAS DES LIQUIDES

Les méthodes dont nous allons parler reposent sur des relations simples et générales qui relient la masse moléculaire des corps à certaines de leurs propriétés physiques.

Une relation de ce genre existe dans le cas des gaz, conséquence naturelle de la théorie cinétique et de l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère. Cette loi de proportionnalité de la masse moléculaire à la densité gazeuse doit sa simpli-

cité et sa généralité à ce fait que les molécules gazeuses étant relativement éloignées les unes des autres, n'exercent entre elles aucune force de cohésion ; dans ces conditions, une propriété d'un gaz, comme sa densité, ne doit dépendre que des propriétés de sa molécule et notamment de la masse moléculaire. Dans le cas des liquides et des solides, au contraire, les molécules, loin d'être indépendantes, sont reliées entre elles par des forces de cohésion qui varient avec le corps choisi ; il ne faut donc pas s'attendre à trouver des relations simples et générales entre la masse moléculaire d'un corps et une propriété de ce corps pris à l'état liquide ou à l'état solide.

Signalons cependant la loi d'Eötvös, précisée par Ramsay et Shields, qui permet de déduire la masse moléculaire M d'un liquide de la mesure de sa tension superficielle γ . Elle se traduit par l'équation

$$M^{\frac{2}{3}} \left[\frac{\gamma_2}{(d_2)^{\frac{2}{3}}} - \frac{\gamma_1}{(d_1)^{\frac{2}{3}}} \right] = \lambda (t_1 - t_2),$$

γ_1 et γ_2 désignant respectivement les tensions superficielles du liquide aux températures t_1 et t_2 ; d_1 et d_2 étant les densités respectives du liquide à ces mêmes températures. Ramsay et Shields ont établi que le coefficient λ a sensiblement la même valeur 2,1 pour tous les liquides.

Cette équation fournira donc la masse moléculaire d'un liquide, si l'on mesure, à deux températures t_1 , t_2 , suffisamment éloignées de la température critique, les densités d_1 et d_2 ainsi que les tensions γ_1 et γ_2 qui d'après la loi de Jurin, sont fonction des hauteurs de liquide soulevées dans un tube capillaire.

Tate a déduit de la loi d'Eötvös une autre loi qui lie la masse moléculaire d'un liquide à la masse des gouttes de ce liquide, données par un compte-gouttes déterminé, et Morgan ⁽¹⁾ a pu utiliser la loi de Tate pour déterminer la masse moléculaire de certains liquides.

Ces différentes lois relatives aux liquides conduisent assez souvent à des anomalies, de nombreux corps ayant leurs molécules associées à l'état liquide ; comme d'autre part elles sont très approchées, elles ne sont pratiquement pas utilisées. Lorsqu'un corps est facilement vaporisable, on a généralement recours à la mesure de sa densité de vapeur pour déterminer sa masse moléculaire ; sinon, on étudie certaines propriétés de ses solutions. Dans une solution, en effet, les molécules du soluté sont isolées et indépendantes au même titre que dans les gaz, à condition toutefois que la solution soit diluée et que le solvant soit dénué de toute action sur le corps dissous. Nous verrons qu'il existe effectivement des relations simples entre certaines propriétés physiques des solutions et la masse moléculaire du soluté.

CAS D'UN COMPOSÉ VOLATIL

Toutes les méthodes employées sont des conséquences de la loi d'Avogadro d'après laquelle les molécules-gramme des corps gazeux occupent dans

Bibl. p. 79.

[H. PARISELLE]

les conditions normales de température et de pression le même volume de 22,4.

A. Méthodes basées sur la mesure de la densité de vapeur. — De la loi d'Avogadro, on déduit qu'entre la masse moléculaire M d'un composé volatil et sa densité de vapeur d , on a la relation approchée :

$$M = 28,9 d.$$

Dans cette formule d désigne la *densité limite* de la vapeur, densité prise par suite à une température suffisamment éloignée de la température d'ébullition du corps. On devrait théoriquement faire plusieurs déterminations de la densité à des températures de plus en plus élevées de manière à déterminer la densité limite, mais, comme le plus souvent il ne s'agit que de faire un choix entre plusieurs masses moléculaires multiples de la masse correspondant à la formule la plus simple, une grande précision n'est pas indispensable et on se contente d'une seule détermination faite à une trentaine de degrés en dessus du point d'ébullition.

Les méthodes de mesure des densités de vapeur se ramènent à trois types principaux.

1° Dans la *méthode d'Hoffmann* ⁽²⁾, on vaporise une masse m du liquide volatil dans une chambre barométrique portée à une température suffisante t et on lit le volume V occupé par la vapeur non saturante; l'abaissement de la colonne mercurielle h donne la pression de cette vapeur. On a donc, par définition de la densité de vapeur dans les conditions de l'expérience :

$$d = \frac{m}{Va \frac{h}{76} \times \frac{1}{1 + \alpha t}},$$

si h est évalué en centimètres de mercure.

Cette méthode, qui ne peut rendre des services que pour des liquides très volatils, a été perfectionnée par Blackmann ⁽³⁾.

2° Dans la *méthode de Dumas* ⁽⁴⁾, on vaporise le liquide sous la pression atmosphérique H dans un ballon de volume connu V_0 à 0°, à une température t supérieure à sa température d'ébullition normale et, après avoir fermé le ballon à t °, on détermine la masse m de substance qu'il contient.

On a

$$d = \frac{m}{V_0(1 + Kt) \frac{H}{76} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}}.$$

Cette méthode perfectionnée par Biltz ⁽⁵⁾ est précise, mais assez longue, et exige un poids de liquide assez important; on lui préfère généralement la méthode de Meyer, beaucoup plus rapide.

3° La *méthode de V. Meyer* ⁽⁶⁾ ou du *délogement* consiste à déterminer successivement la masse m du liquide qui sera réduit en vapeur et la masse m'

du même volume d'air dans les mêmes conditions de température et de pression. On a évidemment : $d = \frac{m}{m'}$.

L'appareil est formé par un réservoir cylindrique A de 100 à 150 centimètres cubes de capacité que surmonte un tube de 5 millimètres de diamètre environ, muni d'un tube à dégagement qui se rend dans une cuve à eau C (fig. 36) ; cet appareil est chauffé dans une étuve à vapeur où l'on fait bouillir un liquide convenable.

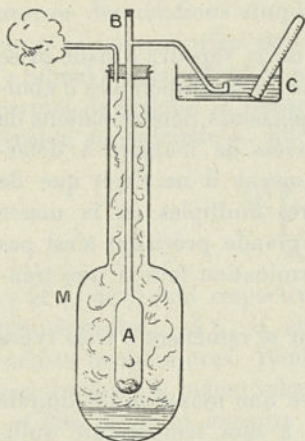


FIG. 36.

Quand l'air ne sort plus de l'extrémité du tube à dégagement, on la coiffe d'une éprouvette graduée puis, enlevant le bouchon B, on introduit une petite ampoule dans laquelle on a pesé une masse convenable m du liquide (de l'ordre du décigramme) et on replace très rapidement le bouchon.

Le liquide de l'ampoule se vaporise presque instantanément en débouchant celle-ci et déplace un volume d'air égal à son propre volume. L'air déplacé pousse les couches supérieures et, en définitive, on recueille dans l'éprouvette graduée une masse d'air égale à celle de l'air dont la vapeur a pris la place.

Pour avoir cette masse m' , il suffit de lire le volume V (centimètres cubes) recueilli dans l'éprouvette, de déterminer la température t et la pression atmosphérique H du moment ; on a, en désignant par f la tension maxima de la vapeur d'eau à t° , évaluée en millimètres de mercure :

$$m' = V \times 0,001293 \times \frac{H-f}{760} \times \frac{1}{1+at}$$

Pour avoir une bonne mesure, il faut que V soit notablement inférieur au volume du réservoir A (la moitié environ) ; sinon on risquerait des phénomènes de diffusion.

L'appareil primitif de Meyer a subi divers perfectionnements, principalement dans le but d'éviter le débouchage du réservoir lors de l'introduction du liquide, la diffusion des vapeurs et l'encombrement. Signalons ceux de Biltz⁽⁷⁾, Romeo⁽⁸⁾, Løwenstein⁽⁹⁾.

Parmi les microdéterminations des masses moléculaires par les mesures des densités de vapeur, citons les expériences de Sanchez⁽¹⁰⁾ et de Niederl⁽¹¹⁾ qui ont utilisé les méthodes d'Hoffmann et de Meyer.

B. Autres méthodes. — Il est possible, comme l'a proposé Urbain⁽¹²⁾, de déterminer la masse moléculaire M d'un liquide non miscible à l'eau en mesurant les masses respectives de liquide et d'eau m_1 et m_2 recueillis pendant le même temps, lors de l'entraînement à la vapeur d'eau. Nous avons

montré en effet (voir p. 16) qu'il résulte de la loi d'Avogadro la relation :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1 p_1}{M_2 p_2},$$

qui s'écrit ici, en désignant par H la pression atmosphérique et par f la tension maximum de la vapeur d'eau à la température de la distillation :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M(H-f)}{18f}.$$

Wrevsky ⁽¹³⁾ opère au contraire en présence d'un liquide miscible de masse moléculaire connue. Ce mélange des deux liquides étant maintenu à une température constante t , il y fait passer de l'air bulle à bulle et détermine les masses m_1 et m_2 des deux liquides qui sont contenues dans l'unité de volume du gaz. Si P désigne la pression maximum totale du mélange liquide, on a d'après la formule des gaz parfaits, en désignant par R la constante relative à une molécule-gramme

$$P = \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} \right) R(t + 273),$$

d'où on déduit M_1 si M_2 est connu.

Ces deux dernières méthodes assez ingénieuses sont cependant d'une application difficile.

CAS D'UN CORPS DISSOUS

Rappel des notions théoriques. — Van't Hoff a montré que les solutions étendues ont des propriétés analogues à celles des gaz et qu'en particulier, la pression osmotique P d'un corps en solution est égale à la pression que ce corps exercerait si on le gazéifiait à la même température dans un volume vide v égal au volume de la solution. Cette loi de Van't Hoff se traduit par la formule

$$(1) \quad Pv = nRT,$$

dans laquelle n désigne le nombre de molécules-gramme du corps dissous contenues dans le volume v de la solution ; elle est identique à la formule des gaz parfaits.

De l'existence de la pression osmotique, on déduit ce fait que la pression maxima p' d'une solution est inférieure à la pression maximum p du solvant pur à la même température et Raoult a établi la formule suivante :

$$(2) \quad \frac{p-p'}{p} = \frac{n}{N},$$

dans laquelle n et N désignent respectivement le nombre des molécules du soluté et du solvant.

Bibl. p. 79.

CHIMIE ORGANIQUE

[H. PARISELLE]

I. — 5

En se reportant au diagramme d'équilibre du solvant pur, composé des courbes de vaporisation, de fusion et de sublimation qui se coupent au triple point I (fig. 37) et en portant sur ce diagramme la courbe de vaporisation V' de la solution qui est au-dessous de V et coupe la courbe de sublimation en I', on voit que la courbe d'équilibre F' entre la solution et les cristaux

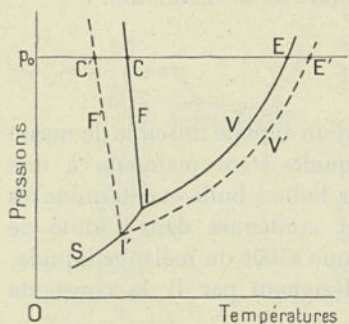


FIG. 37.

du solvant passe par I'. Si donc, on mène l'horizontale correspondant à la pression atmosphérique p_0 , elle coupe les courbes V' et F' en deux points E' et C' dont les abscisses donnent respectivement les températures d'ébullition commençante et de cristallisation commençante de la solution, alors que ces mêmes quantités sont données, pour le solvant pur, par les points E et C. Il en résulte qu'une solution bout plus haut et se congèle plus bas que le solvant pur, et Raoult a montré que ces variations peuvent être représentées par des formules analogues à la formule (2),

c'est-à-dire que des *quantités équimoléculaires de différentes substances déterminent, dans une même masse de dissolvant, les mêmes variations de propriétés.*

En résumé, les solutions étendues obéissent à quatre lois fondamentales, qui se déduisent les unes des autres et se traduisent par des formules analogues où intervient le nombre de molécules du soluté et, par suite, sa masse moléculaire M.

Si l'on désigne par m et m' les masses respectives du soluté et du solvant, on pourra écrire d'une façon générale

$$X = K \frac{m}{m'} \times \frac{1}{M},$$

X désignant soit la *pression osmotique P*, soit l'*abaissement relatif de tension de vapeur* $\frac{p-p'}{p}$, soit l'*élévation de la température d'ébullition* $t'_e - t_e$, soit l'*abaissement du point de congélation* $t_f - t'_f$, et K une constante dépendant de la propriété osmotique considérée et dont la valeur théorique se déduit de la loi de Van't Hoff. Si K_1, K_2, K_3, K_4 désignent les constantes relatives aux quatre grandeurs signalées, on établit facilement que :

$$1^\circ K_1 = \frac{RT}{g}, \text{ si la pression osmotique est mesurée en colonne du solvant,}$$

ce qui montre que cette constante est indépendante du solvant, et a pour valeur 243×10^5 à la température moyenne de 15° ;

$$2^\circ K_2 = M', \text{ M' désignant la masse moléculaire du solvant ;}$$

$$3^\circ K_3 = \frac{RT_e^2}{jL}, \text{ T}_e \text{ étant la température absolue d'ébullition du solvant et L}$$

Bibl. p. 79.

[H. PARISELLE]

sa chaleur latente de vaporisation ; $\frac{R}{j}$ étant très voisin de 2, on a donc sensiblement :

$$K_3 = 2 \frac{T_e^2}{L}$$

4° $K_4 = 2 \frac{T_f^2}{F}$, T_f désignant la température absolue de fusion du solvant et F sa chaleur de fusion.

Pratiquement, les constantes K_2 , K_3 , K_4 , qui sont caractéristiques du solvant, se déterminent expérimentalement en mesurant la tension de vapeur, la température d'ébullition commençante ou la température de cristallisation commençante d'une solution faite avec un corps de masse moléculaire connue.

Les constantes une fois connues, il suffira de déterminer une des propriétés de la solution de concentration donnée pour en déduire, par l'une des formules précédentes, la masse moléculaire du soluté ; plus la constante K sera élevée, plus grande pourra être la précision de la mesure. Tels sont les principes très simples de la détermination des masses moléculaires des corps en solution ; nous allons voir que leur application est parfois délicate ; en outre, il est fondamental de se rappeler que les lois que l'on utilise ne conviennent qu'aux solutions étendues et à condition que le solvant n'exerce sur le soluté ni action chimique, ni action associante, ni action dissociante (*). C'est ainsi que l'étude des solutions, dans le benzène, d'un grand nombre de composés hydroxylés conduit à des variations trop faibles par suite d'une polymérisation de ces corps et que les solutions aqueuses des acides, des bases et des sels présentent des variations plus fortes que celles déduites des lois de Raoult, anomalies expliquées par la théorie des ions. Ce dernier cas intéresse du reste assez peu la chimie organique.

DÉTERMINATION DES MASSES MOLÉCULAIRES PAR LA MESURE DE LA PRESSION OSMOTIQUE

En principe la solution est placée dans une cellule constituée par une paroi semi-perméable et on mesure la hauteur de la colonne soulevée dans le tube manométrique lorsque, la cellule étant plongée dans le solvant, l'équilibre est établi.

La méthode est théoriquement très sensible par suite de la valeur considérable de K_1 ; avec une solution à $\frac{1}{10}$ molécule par kilogramme de solvant on devrait avoir une colonne de liquide de 24 mètres. En réalité une telle pression n'est jamais atteinte, car il n'existe pas de parois rigoureusement semi-perméables et, de plus, celles que l'on réalise ne sauraient résister à de telles pressions. Il s'ensuit que, si l'on veut utiliser la méthode des pressions

(*) Dans le cas particulier de la tonométrie et de l'ébulliométrie, il faut de plus que le soluté ne soit pas volatil ; dans celui de la cryométrie, il ne doit pas être isomorphe du solvant.

osmotiques, on est conduit à opérer sur des solutions excessivement étendues et on peut commettre alors une erreur relative assez forte sur la concentration.

De Vries⁽¹⁴⁾ a fait, un des premiers, des mesures de pressions osmotiques en employant un vase poreux dans les pores duquel était déposé du ferrocyanure de cuivre, mais c'est à Fouard⁽¹⁵⁾ que l'on doit la réalisation des parois résistantes; il utilisait des tubes en *collodion armé* qu'il traitait par la méthode de Traube et Pfeffer^(*) pour les rendre semi-perméables.

Par des mesures directes effectuées avec un tel *osmomètre*, Fouard a vérifié que la loi de Van't Hoff ne semblait pas s'appliquer, par suite sans doute de l'imperfection de la paroi; par contre, il a pu constater qu'en mettant de part et d'autre de la paroi des solutions isotoniques, la surpression indiquée par le manomètre était bien nulle. Il en résulte que le meilleur procédé, pour déterminer par cette méthode la masse moléculaire d'un corps en solution, consiste à réaliser par tâtonnements une solution isotonique de la précédente, avec un corps de masse moléculaire connue. Cette méthode de zéro permet d'éviter, outre les erreurs signalées, la rupture des parois semi-perméables.

Dans le cas des solutions colloïdales, la mesure de la pression osmotique est le seul procédé utilisable pour déterminer la masse micellaire. Les autres méthodes conduisent en effet à des variations inappréciables ou de l'ordre des erreurs d'expérience; Grigaut et Boutroux⁽¹⁶⁾, puis Vancampen⁽¹⁷⁾ ont construit des osmomètres assez pratiques pour de telles mesures.

TONOMÉTRIE

Le but de la *tonométrie* est de mesurer la tension de vapeur d'une solution en vue de déterminer la masse moléculaire du soluté. Quatre types de méthodes permettent d'arriver au résultat cherché.

A. **Méthodes statiques.** — Les tensions de vapeur du solvant et de la solution se déduisent de la lecture des hauteurs de mercure h et h' , soulevées dans les tubes barométriques où on les a vaporisées à la même température t , et de la pression atmosphérique H du moment. Si ces différentes hauteurs de mercure sont évaluées à la même température, on a :

$$p = H - h, \quad p' = H - h' \quad \text{d'où} \quad \frac{h' - h}{H - h} = K_2 \frac{m}{m'} \cdot \frac{1}{M}$$

De telles mesures peuvent être pratiquées avec l'appareil classique de Dalton plus ou moins modifié par Wullner⁽¹⁸⁾, Tammann⁽¹⁹⁾ ou Raoult⁽²⁰⁾. Cette méthode est évidemment peu précise car la différence de niveau $h' - h$ est toujours très faible^(**) et sa mesure conduit à une erreur relative impor-

(*) Cette méthode consiste à les imprégner de gélatine tannique ou de ferrocyanure de cuivre en mettant, par exemple, une solution de tanin à l'intérieur du tube et en le plongeant ensuite dans un bouillon de gélatine.

(**) Pour une solution contenant $\frac{1}{10}$ de molécule par kilogramme de solvant et en opérant à une température voisine de la température d'ébullition normale du solvant, on trouve

tante. Pour augmenter la précision, il y a intérêt à mesurer $p - p'$ en colonne d'un liquide de faible densité par l'emploi d'un manomètre différentiel (*); c'est ce qui est réalisé dans le tonomètre différentiel de Bremer à colonne d'huile, appareil perfectionné par Fouard⁽²²⁾; malheureusement ces appareils ne conviennent qu'aux solutions aqueuses, les vapeurs de solvants organiques pouvant se dissoudre dans l'huile de vaseline; de plus, ils nécessitent un vide préalable. Une autre solution plus pratique et d'un emploi plus général consiste à opérer à la température d'ébullition du solvant et à mesurer la différence de tension de vapeur en colonne du solvant. C'est ce qui est réalisé dans le tonomètre différentiel de Menzies^{(23, (24))}.

Il se compose d'une jaquette thermostatique A dans laquelle on fait bouillir le solvant pur; elle est reliée à un dispositif de rétrogradation spécial (fig. 38). Le tube laboratoire B, dans lequel se trouvera la solution, s'adapte à A au moyen d'un rodage et peut être obturé au moyen d'un bouchon rodé; un tube C ouvert aux deux bouts et divisé en millimètres y est soudé.

On chasse d'abord l'air de l'appareil en faisant bouillir le solvant dans A, la pince P étant fermée et D ouvert. On ferme alors le bouchon D et on ouvre P; lorsque l'état de régime est établi, on note la différence de niveau a dans le petit tube et dans le tube laboratoire, différence due à la capillarité. On introduit alors dans B une masse m de la substance dont on veut déterminer la masse moléculaire, en soulevant D. On fait barboter à nouveau la vapeur en laissant D ouvert et P fermé. Lorsque la substance est complètement dissoute, on ferme D, on ouvre P et, quand le régime est établi, on note la différence de niveau h entre les deux tubes. Si V désigne le volume de la solution, lu sur la graduation en centimètres cubes du tube laboratoire, et H la pression atmosphérique du moment, on a, en tenant compte de la correction de capillarité :

$$\frac{h+a}{H} = K \frac{m}{V} \times \frac{1}{M},$$

K étant une constante différente de K_2 , car h et H sont des pressions exprimées en colonnes de liquides différents, pris à des températures différentes et la masse du solvant m' est remplacée par son volume V .

Le calcul montre que, pour un solvant de densité voisine de 1 à sa température d'ébullition et de masse moléculaire voisine de 100, la dénivellation

que $h' - h$ est de l'ordre de 7 millimètres de mercure si la masse moléculaire du solvant est de l'ordre de 100.

(*) Dieterici⁽²¹⁾ est arrivé à un résultat analogue par l'emploi d'un manomètre différentiel anéroïde.

Bibl. p. 79.

[H. PARISELLE]

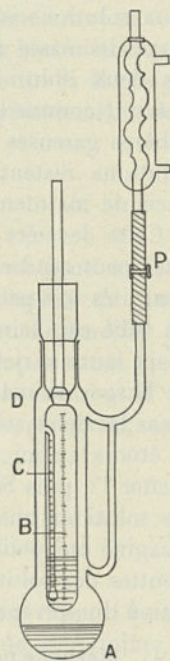


FIG. 38.

$h + a$ est de l'ordre de 90 millimètres, dans le cas d'une solution contenant $\frac{1}{10}$ molécule par kilogramme.

Signalons que Berl et Rau ⁽²⁵⁾ sont arrivés à donner à la méthode différentielle une très grande sensibilité en appréciant les différences de tension à l'aide de l'interféromètre à gaz de Haber-Löwe.

B. Méthodes de zéro. — Dans ces méthodes, analogues à celles déjà vues pour la pression osmotique, on cherche à réaliser, avec un même solvant, deux solutions isotoniques contenant l'une la substance étudiée, l'autre un corps de masse moléculaire connue. Le résultat cherché est atteint lorsque les deux solutions ont même tension de vapeur, ce qui peut se vérifier soit comme l'a fait Blackmann ⁽²⁶⁾ en interposant entre les deux atmosphères gazeuses un manomètre différentiel, soit en s'assurant que les deux solutions restent en équilibre lorsqu'elles sont placées dans une même enceinte maintenue à température constante.

Cette dernière manière d'opérer, appelée *méthode de distillation isothermique*, peut rendre de grands services dans le cas où on ne dispose que de quantités très petites de solution. Pour l'appliquer, Barger ^(27, 28) enferme dans un tube capillaire une goutte de chaque solution et il observe au microscope leurs variations de volume. Rast ⁽²⁹⁾ a modifié le procédé d'observation de Barger de manière à rendre le phénomène plus visible. Hrynakowski ⁽³⁰⁾ place les deux solutions diluées dans les deux branches d'un tube en U étroit et étudie au microscope le déplacement d'une des surfaces libres. Berl et Hefter ⁽³¹⁾, puis Signer ⁽³²⁾ opèrent d'une manière analogue. Schwarz ⁽³³⁾ analyse les solutions une fois l'équilibre réalisé; Treadwell et Weiss ⁽³⁴⁾, enfin, ont imaginé une petite balance sur les plateaux de laquelle sont placées les deux gouttes des solutions à comparer et qui permet de suivre la vitesse de distillation du solvant d'une goutte à l'autre.

C. Méthode par pesée. — Les tensions de vapeur du solvant et de la solution étant proportionnelles à la masse spécifique de la vapeur produite, on peut, au lieu de mesurer ces tensions à une température donnée, déterminer les masses de vapeur contenues dans des volumes égaux (vides ou pleins d'air) en contact respectivement avec le solvant et avec la solution.

C'est ce qu'ont cherché à faire successivement Ostwald ⁽³⁵⁾, Tammann ⁽³⁶⁾ et Walker ⁽³⁷⁾ dans le cas des solutions aqueuses. L'appareil de Walker comprenait deux tubes à boules de Liebig tarés renfermant, le premier la solution, le second de l'eau pure; ils étaient suivis par un tube à ponce sulfurique.

Il y faisait passer un très lent courant d'air sec pendant 2/4 heures, puis effectuait les pesées. La perte de poids a du premier tube étant proportionnelle à la tension de vapeur de la solution et l'augmentation de poids b du tube à ponce correspondant à la tension de l'eau pure, on a évidemment :

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{b - a}{b};$$

$b - a$ représente du reste la perte du poids de l'eau pure.

La même méthode a pu être appliquée par Will et Bredig⁽³⁸⁾ aux solutions alcooliques et a été perfectionnée par Derby, Daniell et Gutsche⁽³⁹⁾.

La précision de ce procédé est pratiquement illimitée, puisqu'en opérant longtemps sur de grands volumes de solution, on peut obtenir de grandes variations de masse; malheureusement, il existe de nombreuses causes d'erreur tenant aux variations de température et à ce fait que l'équilibre entre les liquides et l'air chargé de vapeur n'est pas rigoureusement réalisé.

D. Méthode dynamique. — En déterminant la température d'ébullition t'_e de la solution étudiée dans des conditions telles que sa concentration reste constante, d'après la loi classique de l'ébullition, la hauteur barométrique H' donne la tension de vapeur de la solution à la température t'_e . Si H désigne la tension de vapeur du solvant pur à cette même température t'_e , valeur donnée par une table, on a :

$$\frac{H - H'}{H} = K_1 \frac{m}{m'} \times \frac{1}{M}$$

Cette méthode est aussi peu précise que la méthode statique utilisant l'appareil de Dalton; elle est en outre sujette à un grand nombre de causes d'erreurs, notamment les variations de la pression extérieure (étudiées par Baroni⁽⁴⁰⁾) et la surchauffe du liquide. On préfère de beaucoup mesurer directement la température d'ébullition t_e du solvant pur sous la pression H' du moment et appliquer la formule relative à la variation $t'_e - t_e$ observée; nous allons voir comment on évite les causes d'erreurs signalées.

ÉBULLIOMÉTRIE

L'élévation de la température d'ébullition d'une solution par rapport à celle du solvant pur, prise sous la même pression, permet de déterminer la masse moléculaire du soluté avec assez de précision, pourvu que le thermomètre soit suffisamment sensible et que l'on prenne quelques précautions indispensables.

Il faut : 1° éviter la *surchauffe* due à l'absence de bulles gazeuses dans le liquide; 2° obtenir la parfaite uniformité de la température de la masse liquide qui a tendance à être plus élevée à l'endroit de la paroi du vase chauffée directement par la flamme et plus basse dans les parties en contact avec l'air extérieur; 3° maintenir une concentration constante de la solution.

Dans ce but, on pourra donner à l'ébulliomètre la forme représentée par la fig. 40. Le solvant, ou la solution, est placé dans l'éprouvette A au fond de laquelle on a mis du mercure et des billes de verre, ces dernières préconisées par Beckmann⁽⁴¹⁾ apportant les bulles gazeuses au sein du liquide; le thermomètre se trouve dans un tube à essais contenant du mercure, de telle sorte que le réservoir soit au centre du liquide; un réservoir annulaire E contient du solvant qui est porté à l'ébullition; enfin les vapeurs émises sont condensées dans un réfrigérant R.

Bibl. p. 79.

[H. PARISELLE]

On fait avec cet appareil deux mesures successives, l'une avec une masse m' de solvant pur, l'autre après introduction de la masse m du corps en expérience.

Le thermomètre employé est généralement gradué au cinquantième de degré mais, avec une telle échelle, il faut un thermomètre spécial pour chaque solvant. C'est ce qui a conduit Beckmann à construire un thermomètre à zéro variable qui peut être utilisé avec des solvants de point d'ébullition très différents, tout en n'ayant sur la tige qu'une échelle de 6 degrés divisés en 1/100; cette échelle arbitraire suffit puisqu'il ne s'agit de mesurer que des différences de température. La particularité de ce thermomètre réside dans sa partie supérieure (fig. 41) qui comprend une ampoule où

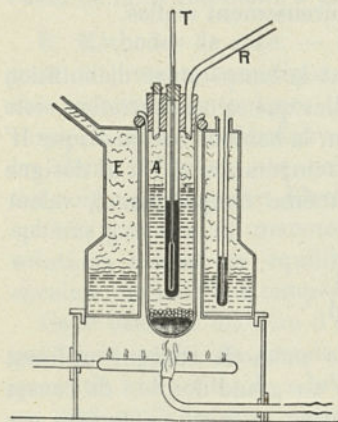


FIG. 40.

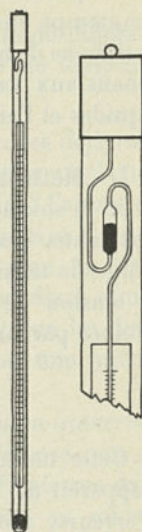


FIG. 41.

le mercure peut se déverser et grâce à laquelle on peut avoir des quantités de mercure variables dans le réservoir thermométrique.

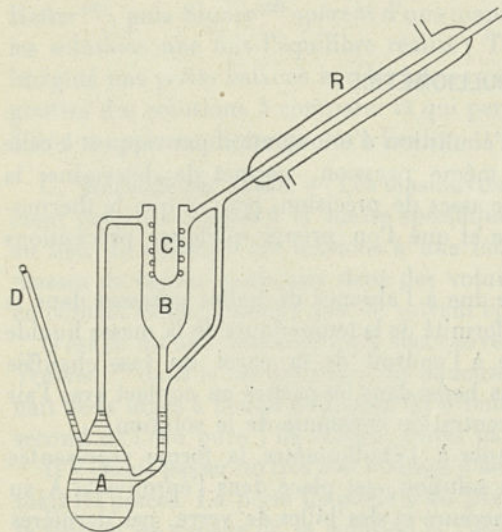


FIG. 42.

Beckmann⁽⁴²⁾ a apporté de nombreuses modifications à l'ébulliomètre précédent: les premiers modèles étaient à enveloppe de vapeur, les derniers à enveloppe d'air. Plus récemment, l'ébullioscope de Beckmann a été perfectionné par Cottrel⁽⁴³⁾, Washburn⁽⁴⁴⁾, Swietoslawski^(45, 46) et ses élèves, Rupe et Wassilieff⁽⁴⁷⁾.

Ces différents auteurs se sont attachés généralement à entourer le thermomètre d'un manteau de verre C, en vue d'éviter sa réfrigération, et à munir l'appareil d'un dispositif qui provoque un arrosage continu du réservoir thermométrique, placé en C, par la vapeur émulsionnée de liquide (fig. 42). De la sorte, les erreurs signalées sont réduites au minimum. Swietoslawsky a, en outre, construit sur ces mêmes principes des *ébullioscopes*

différentiels⁽⁴⁸⁾ qui donnent directement l'élévation de la température d'ébullition sous la pression du moment et qui peuvent d'ailleurs servir aux mesures tonométriques (*).

Parmi les instruments spéciaux, signalons deux ébullioscopes de Swietoslowski^(50, 51) : l'un, pouvant fonctionner sous pression élevée, l'autre convenant au cas d'un soluté volatil ; un appareil de Pearce et Hicks⁽⁵²⁾ à chauffage électrique et thermocouple, un autre de Zmaczynski⁽⁵³⁾ qui utilise un thermomètre à résistance, enfin les micro-ébullioscopes de Pregl⁽⁵⁴⁾ et de Rieche⁽⁵⁵⁾, ce dernier étant une réduction de l'appareil de Swietoslowski.

Méthode de Sakurai et Landsberger. — Au lieu de chauffer directement une solution en vue de la faire bouillir, on peut arriver au même résultat, ainsi que l'ont montré en 1812 Gay-Lussac et Faraday, en faisant arriver au sein de la solution un courant de vapeur du solvant (**); on évite de la sorte toute surchauffe et on produit en même temps une agitation favorable à l'uniformisation de la température. C'est Sakurai⁽⁵⁷⁾ qui, le premier, a songé à appliquer ce procédé à l'ébulliométrie et on doit à Landsberger⁽⁵⁸⁾ un appareil pratique pour la détermination des masses moléculaires.

La vapeur produite dans le ballon B (fig. 43) se rend dans l'éprouvette E qui contient une masse m du corps ; une partie s'y condense en dissolvant le corps, l'autre s'échappe par l'ouverture a , parcourt l'espace annulaire compris entre les deux éprouvettes E et E', s'échappe par la tubulure T et est condensée en B'. On note la température d'ébullition t'_e de la solution au moment le plus favorable et, arrêtant aussitôt de chauffer le ballon B, on enlève après refroidissement l'éprouvette E ; par une pesée on en déduit la masse m' du solvant, donc le titre de la solution au moment où on a déterminé la température

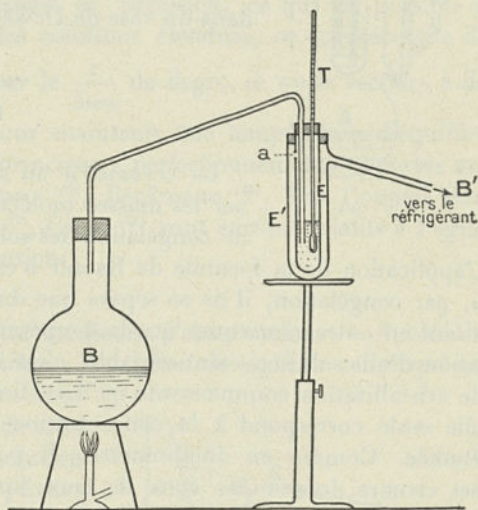


FIG. 43.

(*) Avec de tels ébullioscopes munis de colonnes rectificatrices et de déflegmateurs, Swietoslowski⁽⁴⁹⁾ détermine le degré de pureté d'un liquide par la différence entre sa température d'ébullition et la température de condensation des vapeurs. Ils peuvent être également utilisés pour doser les impuretés dans le cas où la substance étudiée forme un azéotrope ternaire avec l'impureté et un liquide convenablement choisi.

(**) Cette expérience paraît en opposition avec les principes de la thermo-dynamique, puisque la température de la vapeur est inférieure à la température d'ébullition de la solution. Berthoud, Briner et Schidlof⁽⁵⁶⁾ expliquent ce *paradoxe* par le travail osmotique de dilution qui produit l'élévation de température constatée.

d'ébullition t'_e . Il suffit de recommencer l'expérience sans substance pour obtenir, exempt de toute erreur, la température d'ébullition t_e du solvant pur.

L'inconvénient de l'appareil de Landsberger est de nécessiter une grande quantité de solvant. Rüber⁽⁵⁹⁾, puis Menzies⁽²⁴⁾ ont évité cet inconvénient en faisant refluer dans le ballon les vapeurs condensées du solvant. L'ébullioscope de Menzies n'est qu'une modification de son tonomètre et l'examen de la fig. 44 rend compte de son fonctionnement.

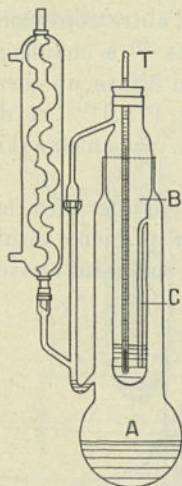


FIG. 44.

L'application de la formule de Raoult n'est valable que si, par congélation, il ne se sépare que du solvant pur ; il faut en outre remarquer que la température de congélation d'une solution étant variable, c'est la température de cristallisation commençante qu'il y a lieu de mesurer ; elle seule correspond à la concentration de la solution étudiée. Comme en ébulliométrie, il y a lieu d'éviter ses erreurs dues à des états de faux équilibres, ici la *surfusion*, et à la non-uniformité de la température. En cryométrie, il est facile de faire cesser le faux équilibre en introduisant un germe cristallin du solvant pur, mais il faut éviter de produire des surfusions trop fortes de la solution car, lors de l'introduction du cristal, il y aurait une cristallisation importante et la température d'équilibre, observée après la remontée du thermomètre, correspondrait à une concentration notablement supérieure à celle de la solution initiale.

Pour faire une mesure on se sert d'un appareil analogue à celui de la figure 45. Une masse connue m' du liquide cryométrique est placée dans une éprouvette E maintenue dans une deuxième éprouvette E' qui, elle, plonge dans le mélange réfrigérant R ; grâce au matelas d'air qui se trouve entre les deux éprouvettes, on évite une réfrigération trop intense du liquide et on peut, au moyen d'un agitateur A, réaliser une parfaite uniformité de température dans toute sa masse. Cette

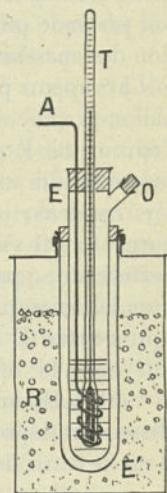


FIG. 45.

température se lit sur un thermomètre sensible T, généralement au cinquantième de degré, ou mieux, au moyen d'un thermomètre de Beckmann. On s'arrange pour que la température du solvant baisse lentement (1° en 5 minutes environ) et, de temps en temps, on introduit, au moyen d'un tube de verre étiré, de petits cristaux du solvant, pour éviter la surfusion. La température de congélation t_f du solvant pur étant déterminée, on introduit le corps de masse m par l'ajutage latéral o et on recommence l'expérience après s'être assuré de l'homogénéité de la solution.

En général, on se contente de mesurer les températures de cristallisation au centième de degré près et en opérant avec des solutions de concentration moyenne, qui conduisent à des abaissements de l'ordre du demi-degré. On arrive à déterminer les masses moléculaires avec une précision de $\frac{1}{50}$ environ, ce qui suffit dans la majorité des cas.

Lorsqu'on désire faire des mesures de précision, ce qui est possible en cryométrie, on doit opérer sur des solutions étendues, ce qui nécessite des thermomètres permettant d'évaluer le $\frac{1}{500}$ de degré, et avoir recours à des appareils étudiés spécialement pour maintenir une température d'équilibre rigoureusement constante. Les principaux perfectionnements apportés aux cryomètres par Raoult ^(61, 62), Ponsot ⁽⁶³⁾, Beckmann ⁽⁶⁴⁾, Mac Connell Sanders ⁽⁶⁵⁾, Wildermann ⁽⁶⁶⁾, Abegg ⁽⁶⁷⁾, Giran ⁽⁶⁸⁾ sont surtout relatifs à l'agitation et à la réfrigération de la solution.

Perfectionnements apportés aux méthodes d'observation. — A côté des modifications relatives aux cryomètres, il y a lieu de signaler celles qui ont trait aux méthodes d'observation. Nous avons signalé que la température de cristallisation commençante d'une solution est délicate à observer; pour éviter dans sa mesure les erreurs souvent importantes dues à la surfusion, Moulin ⁽⁶⁹⁾ a eu l'idée de tracer la courbe de refroidissement du thermomètre (fig. 46).

Celle-ci descend d'abord rapidement suivant AB au-dessous de la température de solidification commençante, puis, au moment où cesse la surfusion, elle remonte brusquement de B en C, passe par un maximum et recommence à décroître. Le point cherché s'obtient en prolongeant la partie sensiblement rectiligne CD jusqu'à sa rencontre I avec AB. Le tracé de cette courbe exige une vitesse de refroidissement supérieure à celle utilisée dans les procédés ordinaires; l'expérience montre du reste que les résultats sont indépendants de cette vitesse.

D'autre part, nous savons que les lois de Raoult sont des lois limites rela-

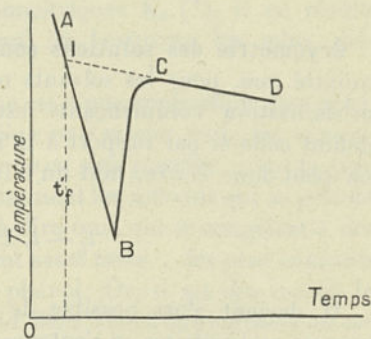


FIG. 46.

tives aux solutions très étendues : elles ne sont donc plus applicables en toute rigueur aux solutions utilisées dans la pratique et, effectivement, l'expérience montre que les variations de température observées, aussi bien en ébulliométrie qu'en cryométrie, ne sont pas rigoureusement proportionnelles à la concentration, mais décroissent légèrement avec celle-ci (*). On peut approximativement écrire :

$$\frac{\Delta t}{m} = \frac{K}{m'} \times \frac{1}{M} - am.$$

Dans ces conditions, si l'on fait trois déterminations (cryométriques ou ébulliométriques) en dissolvant successivement dans la même masse m' de solvant,

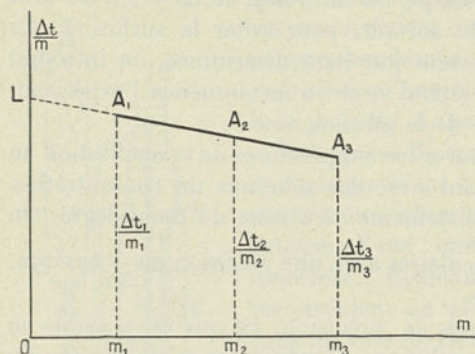


FIG. 47.

des masses différentes m_1, m_2, m_3 de soluté et qu'on représente graphiquement les résultats en portant en abscisses la masse m utilisée et en ordonnées le rapport $\frac{\Delta t}{m}$ correspondant, on constate que les points représentatifs A_1, A_2, A_3 sont sensiblement en ligne droite (fig. 47); l'ordonnée à l'origine OL de cette droite correspond à une solution infiniment diluée; on peut donc en déduire la masse moléculaire cherchée, par la formule :

$$M = \frac{K}{m' \times OL}.$$

Cryométrie des solutions concentrées. Microcryométrie. — Baud⁽⁷⁰⁾ a montré que, pour les solvants non polymérisés, l'abaissement du point de cristallisation commençante est proportionnel à la concentration, si on définit celle-ci par rapport à la masse de la solution. Pour de tels solvants, on peut donc écrire, tant qu'il se dépose des cristaux du solvant pur :

$$t_f - t_f' = K_s \frac{m}{m + m'} \times \frac{1}{M}.$$

Il devient alors possible de faire des déterminations approchées des masses moléculaires en s'entourant de beaucoup moins de précautions et sans avoir recours à des thermomètres de haute précision, toujours coûteux. C'est ce qui avait été réalisé par Eykmann⁽⁷¹⁾, bien avant cette étude, dans son appareil dit *dépressimètre*, construit spécialement pour la cryométrie rapide des solutions dans le *phénol* et permettant d'opérer avec de faibles quantités de solutions assez concentrées.

(*) Ceci revient à dire que les masses moléculaires obtenues en appliquant la loi de Raoult sont trop fortes et d'autant plus fortes que la solution est plus concentrée.

Cette même remarque a servi également de base à la microcryométrie dont la nécessité s'est fait sentir lors du développement de la microanalyse. On doit à Rast ⁽⁷²⁾ un procédé de détermination des masses moléculaires qui utilise de simples tubes à point de fusion ; on mélange quelques milligrammes de substance avec 10 à 20 fois leur poids de camphre et on détermine la dépression du point de fusion ; le camphre ayant une constante cryométrique très élevée ($K_4 = 44\,500$) et les solutions étant relativement concentrées, les erreurs expérimentales deviennent négligeables.

Pastak ⁽⁷³⁾ emploie comme solvant le trinitrotoluène et mesure simultanément la température de fusion du solvant pur et celle du mélange.

Signalons enfin le microcryomètre de Sörg ⁽⁷⁴⁾ et celui de Kubota et Yamane ⁽⁷⁵⁾ qui utilisent pour la mesure des dépressions du point de congélation, le premier une pince thermoélectrique, les autres un bolomètre comprenant comme résistance un fil d'argent qui entoure la micro-éprovette.

CONCLUSIONS

Ce qui précède nous montre que les principales méthodes de détermination des masses moléculaires des corps dissous, à savoir l'ébulliométrie et la cryométrie, sont plus ou moins entachées d'erreurs par suite des faux équilibres impossibles à éviter, mais que la surfusion est beaucoup moins gênante que la surchauffe, étant donné qu'on la fait cesser à volonté et que le thermomètre remonte alors au point cherché. Toutes choses égales d'ailleurs, les erreurs commises dans les évaluations de température sont toujours plus faibles en cryoscopie qu'en ébullioscopie ; comme d'autre part il ressort du tableau suivant que, pour un même solvant, les constantes cryométriques K_4 sont plus élevées que les constantes ébulliométriques K_3 (*), il en résulte que les déterminations cryométriques sont de beaucoup les plus précises.

Si l'on remarque encore que la cryométrie est d'une application plus générale que l'ébulliométrie, puisque cette dernière est à rejeter pour les composés volatils, on en conclut que, chaque fois que ce sera possible, c'est la première méthode que l'on utilisera. Malheureusement les solvants qui se prêtent aux mesures cryoscopiques pratiques, c'est-à-dire ceux qui se congèlent à des températures commodément réalisables, sont assez rares ; les plus courants sont l'eau, le benzène, l'acide acétique et le phénol. Or, il est des cas où la substance en expérience est insoluble à froid dans ces divers solvants ou est susceptible d'entrer en réaction avec eux. Force est alors de recourir à l'ébulliométrie qui permet d'employer une gamme beaucoup plus étendue de solvants et d'expérimenter sur des corps peu solubles à froid, puisqu'on opère à la température d'ébullition du solvant.

En résumé, si l'on s'en tient aux méthodes courantes de détermination

(*) Ce résultat tient principalement à ce fait que la chaleur latente de vaporisation d'un corps est notablement supérieure à sa chaleur de fusion.

des masses moléculaires qui ne nécessitent ni matériel délicat, ni longues recherches, on atteint facilement, surtout en cryométrie, une précision du cinquantième, généralement suffisante pour le chimiste qui n'hésite que sur la valeur à attribuer au coefficient n de la formule moléculaire. Par l'emploi combiné des cryomètres de précision et des méthodes graphiques, un opérateur entraîné peut, par contre, arriver à déterminer les masses moléculaires à $\frac{1}{200}$ près.

SOLVANTS	t_c	K_2	t_f	K_1
Acétate d'éthyle.	77°	2680	»	»
Acétone.. . . .	56°	1710	»	»
Acide acétique.	118°	2530	16°,7	3900
Acide formique.	»	»	8°,5	2770
Alcool éthylique.	78°	1170	»	»
Alcool méthylique.	66°	840	»	»
Aniline.	184°	3220	6°	5870
Benzène.	79°	2670	5°,5	5000
Camphre.	»	»	178°,4	44500
Chloroforme.	61°	3590	»	»
Eau.	100°	510	0°	1850
Naphtalène.	»	»	79°,6	6850
Nitrobenzène.	209°	5010	5°,3	6910
Oxyde d'éthyle.	35°	2160	»	»
Phénol.	183°	3040	40°	7200
Pyridine.	115°	2950	»	»
Sulfure de carbone.	46°	2350	»	»
Toluidine (para).	»	»	42°,5	5100

Recherche directe de la formule moléculaire d'un corps. — La détermination de la masse moléculaire M d'un corps par l'un des procédés étudiés, combinée avec les résultats de l'analyse élémentaire quantitative, permet d'arriver rapidement à la connaissance de la formule moléculaire. Soit par exemple un composé quaternaire de formule moléculaire inconnue $C^xH^yN^zO^t$ et supposons qu'une masse m de ce corps ayant été soumise aux procédés classiques de l'analyse quantitative élémentaire, on ait trouvé pour masses respectives du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène les nombres m_1, m_2, m_3, m_4 . On a évidemment :

$$\frac{12x}{m_1} = \frac{y}{m_2} = \frac{14z}{m_3} = \frac{16t}{m_4} = \frac{M}{m},$$

d'où l'on tire :

$$x = \frac{M \times m_1}{12m}, \quad y = \frac{M \times m_2}{m} \dots$$

Il suffit alors de prendre les nombres entiers les plus voisins des valeurs

Bibl. p. 79.

[H. PARISELLE]

trouvées pour avoir la formule cherchée. Cette solution réduit au minimum les tâtonnements et peut rendre des services lorsque la masse moléculaire est déterminée avec une précision suffisante.

**Détermination de la masse moléculaire d'un composé.
Bibliographie.**

(1) MORGAN. Z. physik. Chem. 1911-77-339. — (2) HOFMANN. Ber. 1868-1-198; 1876-9-1304. — (3) BLACKMANN. Ber. 1908-41-768, 881 et 1588. — (4) DUMAS. Ann. Chim. Phys. 1826-[2]-33-342. — (5) BILTZ. Z. Phys. Chem. 1896-19-415. — (6) V. MEYER. Ber. 1878-11-1867 et 2253; 1884-17-1334. — (7) BILTZ. Z. Physik. Chem. 1888-2-189. — (8) ROMÉO. Gazz. chim. ital. 1919-49-172. — (9) LOEWENSTEIN. Z. physik. Chem. 1906-54-707.

(10) SANCHEZ. Anales asoc. quim. Argentin. 1925-13-478. — (11) NIEDERL. Z. anal. Chem. 1929-77-169. — (12) URBAIN. C. R. 1917-165-65. — (13) WREYSKY. Z. physik. Chem. 1924-112-97; 133-357. — (14) DE VRIES. Z. physik. Chem. 1888-2-415; 1889-3-103. — (15) FOUARD. Bull. Soc. Chim. 1911-9-637. — (16) GRIGANT et BOUTROUX. J. Pharm. Chim. 1929-10-9. — (17) VANCAMPEN. Rec. Trav. Chim. P.-B. 1931-50-915. — (18) WÜLLNER. Ann. Phys. und Chem. 1858-103-529. — (19) TAMMANN. Ann. Phys. und Chem. 1885-24-523.

(20) RAOULT. Ann. Chim. Phys. 1890-[6]-20-297. — (21) DIETERICI. Ann. Phys. und Chem. 1897-62-616. — (22) FOUARD. Bull. Soc. Chim. 1913-13-784. — (23) MENZIES. J. Am. Chem. Soc. 1910-32-897. — (24) MENZIES. Z. physik. Chem. 1911-76-231. — (25) BERL et RAU. Ber. 1924-57-1829. — (26) BLACKMANN. J. Chem. Soc. London. 1905-87-1474; 1915-107-1500. — (27) BARGER. Proc. Roy. Soc. 1903-19-121. — (28) BARGER. J. Chem. Soc. London. 1904-85-286. — (29) RAST. Ber. 1922-55-3727.

(30) HRYNAKOWSKI. J. Chim. Phys. 1924-21-396. — (31) BERL et HEFTER. Ann. 1930-478-235. — (32) SIGNER. Ann. 1930-478-246. — (33) SCHWARZ. Monatsh. 1929-53-926. — (34) TREADWELL et WEISS. Helv. Chim. Acta. 1931-14-609. — (35) OSTWALD. Z. physik. Chem. 1888-2-36. — (36) TAMMANN. Ann. Phys. und Chem. 1888-33-322. — (37) WALKER. Z. physik. Chem. 1888-2-602. — (38) WILL et BREDIG. Ber. 1889-22-1084. — (39) DERBY, DANIELL et GUTSCHE. J. Am. Chem. Soc. 1914-36-793.

(40) BARONI. Gazz. chim. ital. 1893-23-I-263 et II-249. — (41) BECKMANN. Z. physik. Chem. 1889-4-532. — (42) BECKMANN. Z. physik. Chem. 1890-10-437; 1891-8-223; 1894-15-656; 1896-21-245; 1902-40-130; 1908-63-177 et 64-506. — (43) COTTRELL. J. Am. Chem. Soc. 1919-41-721. — (44) WASHBURN. J. Am. Chem. Soc. 1919-41-729. — (45) SWIETOSLAWSKI. Bull. Soc. Chim. 1924-35-542; 1927-41-717. — (46) SWIETOSLAWSKI. Bull. Acad. Pol. Sc. 1924, p. 59. — (47) RUPE et WASSILIEFF. Helv. Chim. Acta. 1928-11-713. — (48) SWIETOSLAWSKI. Z. physik. Chem. 1927-130-286; Bull. Soc. Chim. 1931-49-1563 et C. R. 1931-192-1457. — (49) SWIETOSLAWSKI. C. R. 1931-192-1457; Roczniki. Chem. 1931-II-704.

(50) SWIETOSLAWSKI. C. R. 1929-188-342. — (51) SWIETOSLAWSKI. Roczniki. Chem. 1929-9-266. — (52) PEARCE et HICKS. Chemistry Industry. 1926-30-1678. — (53) ZMACZYNSKI. Roczniki. Chem. 1931-11-327 et 449. — (54) PREGL. La microanalyse. Les Presses universitaires. Paris. 1923. p. 176. — (55) REICHE. Ber. 1926-59-2181. — (56) BERTHOUD, BRINER et SCHIDLOF. J. Chim. Phys. 1929-26-505. — (57) SAKURAI. Bull. Soc. Chim. 1893-[3]-9-752. — (58) LANDSBERGER. Ber. 1898-31-458; 1903-36-1555. — (59) RÜBER. Ber. 1901-34-1060.

(60) ERDMANN et UNRUH. Z. anorg. allg. Chem. 1902-32-413. — (61) RAOULT. Bull. Soc. Chim. 1892-7-130. — (62) RAOULT. Ann. Chim. Phys. 1884-[6]-2-93; 1899-[7]-16-162. — (63) PONSOT. Ann. Chim. Phys. 1897-[7]-10-79. — (64) BECKMANN. Z. physik. Chem. 1888-2-638; 1891-7-323; 1894-15-656; 1897-22-617; 1903-44-169. — (65) MAC CONNELL SANDERS. Chem. Zentr. 1906-II-391. — (66) WILDERMANN. Z. physik. Chem. 1896-19-63.

[H. PARISELLE]

- ⁽⁶⁷⁾ ABEGG. Z. physik. Chem. 1896-20-207. — ⁽⁶⁸⁾ GIRAN. Bull. Soc. Chim. 1907-4-290.
— ⁽⁶⁹⁾ MOULIN. J. Chim. Phys. 1910-7-301.
(70) BAUD. C. R. 1910-150-528. — ⁽⁷¹⁾ EYKMAN. Z. physik. Chem. 1888-2-964; 1889-3-113 et 205; 1889-4-497. — ⁽⁷²⁾ RAST. Ber. 1922-55-1051. — ⁽⁷³⁾ PASTAK. Bull. Soc. Chim. 1926-40-82. — ⁽⁷⁴⁾ SÖRG. Ber. 1927-60-1145. — ⁽⁷⁵⁾ KUBOTA et YAMANE. Bull. Chem. Soc. Japan. 1917-2-209.

Bibliographie arrêtée le 1^{er} janvier 1933.

[H. PARISELLE]