

PRÉCIS
D'ANALYSE CHIMIQUE
QUANTITATIVE

CH. GERHARDT ET G. CHANCEL. — Précis d'analyse chimique qualitative. Ouvrage contenant : les opérations et les manipulations générales de l'analyse, la préparation et l'usage des réactifs, les caractères des acides et des bases. — Les essais au chalumeau. — La marche de l'analyse qualitative, la détermination des sels, l'analyse des mélanges gazeux, l'analyse immédiate des matières végétales et animales, la recherche des poisons, l'exposition de l'analyse spectrométrique. 3^e édition, par M. G. CHANCEL. 1 vol. grand in-18, avec figures dans le texte. 7 fr. 50.

80005

Q 80005

PRÉCIS

D'ANALYSE CHIMIQUE

QUANTITATIVE

PAR

CH. GERHARDT ET G. CHANCEL

TROISIÈME ÉDITION

PAR

G. CHANCEL

Doyen de la Faculté des sciences de Montpellier



OUVRAGE CONTENANT

LA DESCRIPTION DES APPAREILS ET DES OPÉRATIONS
 GÉNÉRALES DE L'ANALYSE QUANTITATIVE,
 LES MÉTHODES DE DOSAGE ET DE SÉPARATION DES BASES ET DES ACIDES,
 L'ANALYSE PAR LES LIQUEURS TITRÉES, L'ANALYSE ORGANIQUE,
 L'ANALYSE DES GAZ, L'ANALYSE DES EAUX MINÉRALES,
 DES CENDRES, DES TERRES ARABLES,
 L'EXPOSITION DU CALCUL DES ANALYSES.

*Exclu
du prêt*

Avec 112 figures dans le texte

BIBLIOTHÈQUE DE L'USTL	
Cote	545
Niv.	3
Salle	MAG
Niv.	080005

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

SECRÉTAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

1875



PRECIS
D'ANALYSE CHIMIQUE
QUANTITATIVE



ON. GERHARDT ET DE CHA...

G. CHANGEL



PARIS
CHASSON, ÉDITEUR

BIBLIOTHÈQUE DE L'USTL	
Code	
Niv.	
Salle	

PRÉCIS

D'ANALYSE CHIMIQUE

QUANTITATIVE

1. L'analyse chimique quantitative, considérée au point de vue le plus général, a pour objet de déterminer les proportions relatives de tous les principes constituants qui font partie d'une substance donnée. Dans bien des cas cependant, et notamment dans l'analyse d'un grand nombre de produits industriels, son but, beaucoup plus restreint, se borne à la détermination quantitative d'un ou de deux corps.

Avant d'entreprendre sur une substance proposée des déterminations quantitatives, il est indispensable d'avoir des données très-précises sur sa nature chimique. Il faut savoir, en effet, quels sont les éléments qui font partie du composé et la forme sous laquelle ils s'y trouvent, car les procédés de séparation et de dosage varient pour un même corps suivant la manière dont il est engagé dans la combinaison. Il ne faut donc soumettre une substance à l'analyse quantitative qu'après en avoir fait l'analyse qualitative très-complète; c'est là une règle fondamentale qu'il importe de ne pas négliger.

Les méthodes de l'analyse quantitative ne diffèrent pas

essentiellement de celles dont on fait usage dans les recherches qualitatives. Elles consistent toujours à mettre la substance à analyser en contact avec des *réactifs*, destinés à provoquer des *réactions*, c'est-à-dire de nouvelles combinaisons ou décompositions chimiques qui s'opèrent dans les corps mis en présence. Cependant, le but de ces réactions est tout autre, et doit satisfaire, pour chacune de ces deux branches de l'analyse, à des conditions spéciales et parfaitement tranchées. Dans les recherches qualitatives, où il s'agit de signaler, à l'aide d'un réactif, la présence ou l'absence d'un corps, il faut des réactions nettes, sensibles et fidèles, telles que changements d'état, de forme ou de couleur. Il n'en est pas de même dans les déterminations quantitatives; ici, les réactions ont pour objet d'engager le corps qu'il s'agit de doser dans une combinaison stable, parfaitement définie, facile à isoler et dont la composition soit connue avec précision. Il est digne de remarque que les corps se dosent presque toujours sous la forme sous laquelle ils se rencontrent dans la nature; cela tient à ce que cette forme est précisément la plus stable et se prête le mieux aux manipulations. Ainsi, l'or et le platine se dosent toujours à l'état métallique, le fer ou l'étain à l'état de sesquioxyde de fer ou d'acide stannique, le soufre à l'état de soufre ou de sulfate de baryte, etc.

Il résulte de ce qui précède qu'un réactif peut être excellent pour reconnaître un corps, sans pour cela pouvoir servir à le séparer et à le doser. Le ferrocyanure de potassium, par exemple, qui accuse d'une manière si nette les plus petites traces de fer ou de cuivre, ne saurait être employé pour la détermination quantitative de ces métaux, car les ferrocyanures doubles, qui se précipitent dans ces

circonstances, ne sont pas suffisamment stables et ne possèdent pas toujours une composition constante. Il en est de même de l'iodure de potassium, qui caractérise nettement certains métaux (plomb, mercure), qui ne peuvent cependant pas être dosés sous la forme d'iodures.

Au reste, on conçoit parfaitement que beaucoup de réactifs peuvent remplir cette double condition et satisfaire également bien aux exigences de l'analyse qualitative et quantitative. C'est ce qui a lieu précisément pour les *réactifs généraux* dont il a été question dans le premier volume de cet ouvrage, et qui servent à séparer qualitativement et quantitativement certains groupes de corps. Le chlorure de baryum, l'acide chlorhydrique, etc., sont encore dans le même cas; ce sont, en effet, les réactifs par excellence de l'acide sulfurique ou de l'argent, qu'il s'agisse de reconnaître la présence de ces corps ou d'en déterminer la quantité.

2. Marche de l'analyse quantitative. — Les doubles décompositions que l'on provoque pour séparer et doser les corps sont produites, comme dans les recherches qualitatives, par *voie humide* ou par *voie sèche*. Dans le premier cas, les réactifs sont employés en dissolution dans l'eau et mis sous cette forme en contact avec la substance à analyser également dissoute; dans le second, la substance et le réactif sont mis en présence à l'état solide avec le concours d'une forte chaleur. Ces deux méthodes, que l'on combine souvent, sont la base de l'analyse minérale quantitative.

Malgré la perfection de la plupart des procédés de séparation et de dosage, l'analyse d'une substance dont la compo-

sition est complexe est toujours longue et difficile. Cela tient à ce qu'il n'est pas possible de doser simultanément plusieurs des parties constituantes d'un corps proposé, et que chacune d'elles doit être déterminée isolément et l'une après l'autre.

Les opérations à effectuer pour chacun de ces dosages se succèdent ordinairement dans le même ordre; ainsi on commence par peser exactement la substance à analyser préalablement réduite en poudre; on la dissout ensuite dans un liquide approprié, puis on précipite, à l'aide d'un réactif convenable, le corps qu'il s'agit de doser. Après avoir recueilli ce précipité sur un filtre et l'avoir débarrassé, par le lavage, de toute trace de substances étrangères, on le dessèche d'une manière très-complète, souvent même on fait suivre la dessiccation d'une calcination au rouge, enfin on le pèse. Le poids ainsi obtenu sert à trouver, par le calcul, la quantité cherchée du corps à doser. Cependant, il arrive fréquemment que le précipité obtenu ne puisse pas être pesé directement; certaines séparations exigent que le corps à déterminer soit d'abord précipité sous une forme qui n'est pas propre au dosage. Dans ce cas, on redissout ce précipité, après l'avoir lavé; puis on précipite de nouveau le corps à doser sous la forme convenable. La description de toutes ces opérations, considérées dans ce qu'elles présentent de général, fait le sujet de la première partie de ce volume.

La quantité de matière sur laquelle il convient d'opérer dépend de la nature de la substance à analyser et de la sensibilité de la balance dont on dispose. Il ne faut pas perdre de vue que l'analyse s'exécute bien plus rapidement sur de petites quantités, et qu'on arrive souvent à

plus de précision qu'avec de plus grandes. Autrefois on employait 5 grammes, mais l'expérience a démontré que cette quantité est presque toujours trop forte. Un ou deux grammes suffisent ordinairement, et quand on a affaire à des minéraux qui contiennent du fer ou de l'alumine, on ne doit pas dépasser un gramme ; sans cela les précipités auxquels ces corps donnent lieu seraient si volumineux, que le lavage en deviendrait très-difficile et exigerait beaucoup de temps. Dans le cas où certains principes constituants sont en très-petite quantité dans la substance proposée, il y a toujours avantage à en déterminer les proportions par une analyse spéciale faite sur une portion plus considérable de matière.

On voit, d'après ce qui précède, que dans l'analyse quantitative les corps ne se dosent presque jamais sous la forme sous laquelle ils se trouvent en combinaison. Il faut, en général, les engager dans des combinaisons définies qui se prêtent facilement à toutes les opérations qui viennent d'être citées. Du reste, cette nécessité a l'avantage de rendre l'analyse plus rigoureuse ; on conçoit, en effet, que si l'on dose un corps en nature, le soufre d'un sulfure, par exemple, les pertes que l'on commet affectent intégralement le corps cherché ; tandis que, si on l'engage dans une combinaison déterminée, telle que le sulfate de baryte, la perte sera répartie sur beaucoup d'éléments étrangers et n'affectera que très-peu le corps à doser.

3. Beaucoup de corps peuvent être dosés par des méthodes dites *volumétriques*, qui reposent sur l'emploi de *liqueurs titrées*. Ces liqueurs ne sont autre chose que les réactifs ordinaires dissous dans l'eau, mais ces solutions

ont une composition, un *titre* exactement déterminé à l'avance; les quantités qu'on en emploie sont mesurées à l'aide de tubes gradués (burettes). Dans l'analyse ordinaire, on met le corps à doser en présence d'un excès de réactif; le précipité que l'on obtient est recueilli sur un filtre, puis lavé, desséché, calciné et pesé. Dans une détermination volumétrique, au contraire, on n'emploie que la quantité de réactif rigoureusement nécessaire pour produire une réaction donnée, et la quantité cherchée du corps à doser se déduit alors immédiatement du volume du réactif que l'on a consommé.

Les dosages par les liqueurs titrées présentent le double avantage d'être très-rigoureux et très-expéditifs, car on supprime les nombreuses pesées, les filtrations, les lavages, et la plupart des autres opérations qui rendent les analyses ordinaires si longues et si difficiles.

Dans cette méthode, la fin des opérations est accusée par des phénomènes très-apparents, tels que, formation ou cessation d'un précipité, apparition ou changement de couleur. Ainsi, ces sortes d'analyses sont fondées : 1° sur la saturation des bases par les acides, ou sur celle des acides par les bases (alcalimétrie, acidimétrie) : la fin de l'opération est accusée par le changement de couleur de la teinture de tournesol; 2° sur des phénomènes de réduction et d'oxydation (dosage du fer, etc.) : la liqueur, d'abord incolore, prend subitement une couleur rouge par le caméléon, ou une couleur bleue par l'iodure d'amidon; 3° enfin, sur des précipitations : ici, la fin de la réaction s'annonce par l'apparition d'un précipité (dosage des cyanures), ou bien par une cessation de précipitation (dosage de l'argent, des chlorures).

4. Notre but n'est pas de considérer l'analyse quantitative dans toute sa généralité ni d'exposer des méthodes de séparation et de dosage qui conviennent indistinctement à tous les corps connus. De même que dans le volume consacré à l'analyse qualitative, nous ne prendrons ici en considération que les corps usuels qui se recommandent sous le rapport de leurs applications pharmaceutiques ou industrielles. Ce volume est divisé en cinq parties, savoir :

PREMIÈRE PARTIE. — Description des principaux appareils et des opérations générales de l'analyse quantitative.

DEUXIÈME PARTIE. — Analyse minérale proprement dite : exposition des méthodes de séparation et de dosage des métaux ou bases et des acides ou des métalloïdes.

TROISIÈME PARTIE. — Analyse élémentaire des substances organiques, détermination de leur équivalent, de leur densité de vapeur, etc.

QUATRIÈME PARTIE. — Exposition des méthodes spéciales pour l'analyse des eaux minérales, des cendres, des terres arables, etc.

CINQUIÈME PARTIE. — Exposition du calcul des analyses; notice sur le calcul des moyennes; tables analytiques.

PREMIÈRE PARTIE

INSTRUMENTS, APPAREILS ET OPÉRATIONS GÉNÉRALES

5. Cette partie est consacrée à la description des opérations générales qui se reproduisent dans la plupart des analyses quantitatives. Plusieurs de ces opérations ne diffèrent pas de celles qui sont usitées dans l'analyse qualitative; lorsqu'elles se présenteront, nous ne ferons que les citer, en renvoyant aux articles du premier volume de cet ouvrage où elles ont été décrites. Il ne sera pas question des opérations spéciales, qui ne conviennent qu'à certains cas particuliers; elles seront développées dans l'exposition des méthodes de dosage auxquelles elles se rapportent.

I

BALANCE, POIDS, PESÉES.

6. **Balance.** — Les balances de précision sont les instruments les plus indispensables d'un laboratoire d'analyse, car les pesées rigoureuses sont le point de départ et la fin de toutes les déterminations quantitatives. Les qualités fondamentales d'une balance d'analyse sont la *justesse* et la

sensibilité. Un instrument qui possède ces qualités consiste essentiellement en un fléau aussi léger que possible, sans compromettre la rigidité qu'il doit posséder, divisé en deux bras égaux en poids et en longueur par une ligne de support ou axe : à l'extrémité de chaque bras se trouve la ligne de support ou axe de suspension des bassins. Ces trois axes doivent être rigoureusement parallèles et exactement perpendiculaires au fléau dans un même plan horizontal; de plus, la ligne horizontale qui joint les deux points de suspension des bassins doit passer un peu au-dessus du centre de gravité du fléau. Pour qu'une balance soit *juste*, il est nécessaire que le centre de gravité du fléau soit au-dessous de son point de suspension, et que les points de suspension des plateaux soient sur le même plan que celui du fléau. D'un autre côté, il faut que le fléau soit assez fort pour ne jamais fléchir, même lorsque la balance porte le maximum de sa charge, et que ses bras soient tous les deux exactement de la même longueur. Quant à la *sensibilité*, on l'obtient en rendant aussi faible que possible le frottement des couteaux sur les plans qui les supportent; pour atteindre ce but, il faut que ces pièces soient en excellent acier et parfaitement dressées et polies. Il faut, en outre, que le fléau soit aussi léger que possible et que son centre de gravité ne soit pas trop éloigné du point de suspension.

Une balance qui accuse nettement 1 milligramme quand elle est chargée de 100 grammes dans chaque bassin, doit être considérée comme très-bonne et peut suffire à tous les travaux analytiques (1). On gagne cependant

(1) Celles qui sortent des ateliers de MM. Deleuil, Lecomte, ou Saleron, sont excellentes et d'un usage fort commode.

beaucoup de temps si l'on a un bon trébuchet sensible au milligramme et pouvant peser 25 à 30 grammes ; un instrument de cette nature est très-commode pour l'analyse minérale, qui n'en exige même pas d'autre.

Une balance d'analyse doit toujours être renfermée dans

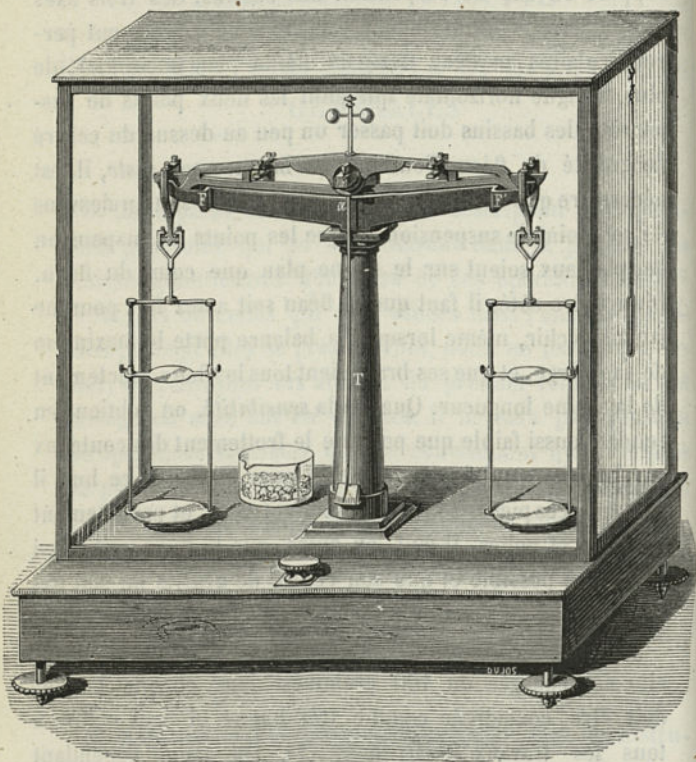


Fig. 1.

une cage vitrée afin d'être garantie de la poussière, des courants d'air et surtout des vapeurs corrosives qui se

dégagent souvent dans un laboratoire. Il faut avoir soin de toujours placer près de la balance des bocalx contenant une matière desséchante, telle que la chaux vive. Il est nécessaire que la cage de la balance soit assez spacieuse, afin que ses parois soient suffisamment éloignées des bassins; pour plus de commodité, il est bon que la paroi antérieure soit divisée en trois sections verticales dont la médiane reste fermée, tandis que les deux autres latérales s'ouvrent à droite et à gauche sous forme de portes. La cage doit être supportée sur des pieds à vis destinés à la rendre parfaitement horizontale; un niveau à bulle d'air sert à constater cette horizontalité (fig. 1).

Toutes les balances de précision sont munies d'un excellent arrêt, à l'aide duquel on les rend absolument immobiles lorsqu'elles ne servent pas ou qu'on place des poids dans les bassins. Ordinairement l'arrêt consiste en une fourchette qui saisit le fléau, le soulève et empêche le couteau de porter sur le plan; il n'y a alors que les plateaux qui restent mobiles; quelquefois, au contraire, c'est le plan qui est mobile et abandonne, en descendant, le fléau sur des fourchettes fixes. Dans tous les cas il faut qu'on puisse arrêter la balance sans ouvrir la cage.

Pour mesurer facilement l'amplitude des oscillations de la balance, on fixe au centre du fléau une longue aiguille dont l'extrémité parcourt un arc de cercle gradué qui se trouve au pied de la colonne. Il est très-utile qu'une balance porte au-dessus du milieu du fléau une vis à l'aide de laquelle on règle le centre de gravité, et deux autres vis, une à chaque bout du fléau, qui servent à établir l'égalité entre ses bras toutes les fois qu'elle est altérée.

En résumé, la délicatesse d'une balance dépend essen-

tiellement des situations relatives du centre de gravité, du point d'appui central et des axes de suspension. Si le centre de gravité est notablement au-dessous du point d'appui, on verra, en donnant une impulsion à la balance, que les oscillations sont rapides, peu étendues, et que le fléau revient promptement à l'état de repos; dans ce cas la balance n'est pas sensible, il faut un poids plus ou moins considérable pour la faire osciller. Lorsque le centre de gravité coïncide avec le point d'appui ou centre d'oscillation, et que celui-ci se trouve en même temps sur la ligne qui joint les deux points extrêmes de suspension, le plus petit poids suffit pour faire trébucher le fléau, dont l'un ou l'autre côté cède au moindre effort; alors les oscillations n'existent plus, et l'on perd les indications importantes qu'elles fournissent par leur étendue et leur vitesse. Une balance dont le centre de gravité serait au-dessus du point de suspension ne pourrait être d'aucun usage, car, lorsqu'elle serait chargée de poids égaux, elle inclinerait subitement d'un côté ou de l'autre à la moindre rupture d'équilibre. Il faut donc que le centre de gravité soit au-dessous, mais aussi près que possible du point de suspension; une impulsion très-faible produira alors des oscillations étendues et lentes, et le fléau mettra très-longtemps à revenir à son état de repos. La distance à laquelle le centre de gravité doit se trouver n'est nullement invariable, elle dépend entièrement de l'usage auquel la balance est destinée. Il est nécessaire que le centre de gravité soit placé d'autant plus bas que la balance doit supporter des poids plus considérables; on sacrifie alors la sensibilité à la régularité et à la rapidité des oscillations.

Les oscillations d'une balance en expérience fournissent

pour les pesées des indications très-utiles et doivent toujours être observées avec attention. Une personne habituée à l'instrument juge, à l'étendue et à la vitesse des oscillations, le poids qu'il faut ajouter ou enlever pour produire l'équilibre. Ces oscillations varient selon le poids dont la balance est chargée ; elles sont d'autant plus lentes que ce poids est plus considérable. Il ne faut donc pas perdre de vue que, selon que la balance est plus ou moins chargée, les mêmes vitesses et amplitudes des oscillations ne correspondent pas toujours aux mêmes différences de poids. Il est également nécessaire de déterminer le poids sous lequel trébuche la balance, selon les différentes charges qu'on peut lui faire supporter.

Lorsque les balances sont *surchargées*, elles sont quelquefois sujettes à devenir *folles*. Cet effet consiste dans une dépression permanente du côté qui est le plus bas, quoique la balance porte des poids égaux dans chaque bassin. Quand la balance est surchargée avec des poids égaux, si on la place dans une position exactement horizontale, elle y reste ; mais la plus légère impulsion, d'un côté ou de l'autre, suffit pour détruire l'équilibre et pour maintenir stationnaire le côté le plus bas, absolument comme s'il était plus pesant que l'autre. On ne peut plus alors compter sur les indications de la balance. Ce défaut dépend de la position du point d'appui au-dessous de la ligne qui joint les points de suspension ; il faut l'étudier avec soin et rechercher la perte de justesse que subit l'instrument quand on le surcharge. C'est surtout pour les balances délicates qu'il importe de déterminer la limite du poids qu'elles peuvent porter, afin de ne jamais s'exposer à les surcharger.

Avant d'accepter une balance destinée aux travaux ana-

lytiques, il faut s'assurer qu'elle oscille librement sous les différents poids qu'elle peut supporter, qu'elle trébuché avec facilité et que les bras sont égaux en longueur. Cette égalité dans la longueur des bras est la condition la plus importante; pour la vérifier, on met des poids égaux dans chaque bassin, en ayant soin de ne charger que modérément la balance; il faut alors que l'équilibre ne soit pas troublé lorsqu'on change les poids d'un bassin à l'autre.

7. Poids. — Les poids qui accompagnent les balances de précision, étant exclusivement destinés à des expériences très-déliées, doivent être examinés avec un soin extrême; ces essais sont nécessaires non-seulement pour s'assurer de leur exactitude quand ils sont neufs, mais aussi pour reconnaître l'altération que le temps et l'usage auraient pu leur faire éprouver lorsqu'ils ont déjà servi.

Dans les recherches scientifiques on ne se sert que de poids décimaux, basés sur le système métrique, et qui ont le gramme pour unité. Le gramme et ses multiples sont ordinairement en laiton; mais ses sous-multiples (divisions du gramme) doivent toujours être en platine. Tous ces poids sont placés dans une boîte fermant hermétiquement et divisée en compartiments garnis en drap, afin que chaque pièce soit isolée et ne puisse s'user par le frottement. Une pince destinée à saisir les poids a également sa place dans la boîte. Un assortiment de poids allant depuis le milligramme jusqu'au poids de 100 grammes suffit à tous les cas (1).

(1) Il ne faut pas croire que les poids en laiton soient hors d'usage dès qu'ils sont un peu oxydés, ce qui arrive toujours avec le temps. Il n'en est rien, car cet enduit est si léger, que les poids qu'il recouvre

Il est indispensable que la concordance soit parfaite entre les différents poids dont on fait usage, il faut s'assurer avant toute chose que le milligramme est exactement la dixième partie du centigramme, celui-ci la dixième partie du décigramme; que les poids de 5 et de 10 grammes pèsent réellement cinq fois ou dix fois autant que le gramme, et ainsi de suite. Cette condition est même suffisante lorsque tous les produits d'une analyse doivent être pesés directement; les résultats seront alors parfaitement exacts, quelle que soit d'ailleurs la valeur réelle du gramme qui a été prise pour unité. Mais il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit de passer des poids aux volumes, ou inversement des volumes aux poids, ce qui arrive fréquemment dans les recherches sur les gaz et les liquides. Dans ce cas, il est de toute nécessité d'avoir des poids absolus, c'est-à-dire des poids qui soient rigoureusement des multiples ou des sous-multiples du *gramme normal*. On ne peut s'assurer que cette condition est satisfaite que par la comparaison des poids à examiner avec d'autres préalablement vérifiés sur de bons étalons.

La méthode la plus prompte pour essayer si les poids concordent bien entre eux consiste à peser des quantités égales de poids différents en ayant soin d'en comparer un gros avec plusieurs petits. On ôte ensuite quelques poids de l'un des plateaux et on les remplace par la somme des fractions qui les représentent, en observant chaque fois si la balance reste en équilibre. On constate ainsi si le

conservent toujours, à fort peu de chose près, leur valeur initiale. Il importe cependant de les garantir avec le plus grand soin des vapeurs acides. (FRESENIUS.)

poids de 5 grammes est rigoureusement égal à deux poids de 2 grammes et à un d'un gramme; si celui de 10 grammes pèse autant que celui de 5 grammes avec deux de 2 grammes et un d'un gramme. La division du gramme doit être examinée de la même manière. Si la balance dont on se sert n'était pas juste et que la précision des résultats pût être affectée par la mutation des poids d'un bassin dans l'autre, il faudrait faire les diverses substitutions toujours sur le même plateau, le poids qui se trouve sur l'autre étant considéré comme une simple tare à laquelle il faudrait éviter de toucher pendant toute la durée de la vérification.

L'examen précédent permettra de découvrir facilement si les poids ont leur valeur réelle ou s'ils en diffèrent d'une quantité sensible : ils peuvent être acceptés comme bons quand cette différence ne dépasse pas un ou deux dixièmes de milligramme.

8. **Pesées.** — Lorsqu'il s'agit de peser une substance, il faut d'abord s'assurer que la balance est parfaitement en état et qu'elle oscille librement; si elle n'était pas en équilibre, on l'établirait au moyen de petits fragments de feuille d'étain ou de plomb. Pour pouvoir compter sur l'exactitude des résultats, il faut rechercher et corriger avec soin toutes les causes d'erreurs.

Le poids d'un corps se détermine par deux méthodes : la *pesée directe* et la *pesée par substitution* ou *double pesée*. La pesée directe est la plus expéditive, mais elle ne peut être employée que lorsque la balance dont on se sert est parfaitement juste, c'est-à-dire quand les deux bras du fléau sont rigoureusement d'égale longueur. Elle consiste

à placer la substance à peser sur l'un des plateaux de la balance et à lui faire équilibre avec des poids placés sur l'autre plateau. La substance ne doit jamais être mise directement sur le plateau de la balance; il faut la mettre sur un verre de montre, ou dans une capsule de platine ou de porcelaine dont on a préalablement fait la tare (1). Chaque fois qu'on ajoute ou qu'on enlève un poids pendant la pesée, il faut avoir soin d'arrêter la balance, afin d'éviter des mouvements brusques et rapides très-nuisibles aux tranchants des couteaux. Il ne faut jamais ajouter plus d'un centigramme à la fois sans prendre cette précaution.

Pour reconnaître si les poids placés dans la balance font équilibre à la substance à peser, on met l'instrument en expérience, en dégageant graduellement le fléau de ses supports, et l'on observe le mouvement de l'aiguille. Suivant la rapidité et l'étendue de sa marche d'un côté ou de l'autre, on apprécie le poids qu'il faut ajouter ou enlever pour établir l'équilibre. On remet alors la balance au repos, et, après avoir fait l'addition convenable, on recommence l'essai de la même manière. Lorsqu'on n'est plus très-éloigné de l'équilibre, les mouvements du fléau deviennent lents et l'aiguille finit par prendre une position moyenne qui partage en deux parties égales l'angle des oscillations. Il n'est donc pas nécessaire d'attendre que la balance soit

(1) Toutes les fois que l'on a à peser une substance qui a été chauffée, il est indispensable d'attendre qu'elle se soit mise en équilibre avec la température ambiante. Sans cela on s'exposerait à commettre de graves erreurs, non-seulement à cause de l'effet produit par le courant d'air ascendant qui tend à élever le plateau sur lequel se trouve la matière échauffée, mais surtout à cause des quantités très-variables d'humidité que condense, suivant la température, le vase dans lequel se trouve la substance.

en repos, car on peut reconnaître la position de cette ligne en observant les écarts de l'aiguille de chaque côté de l'origine, et juger ainsi la valeur du poids qu'il faut ajouter ou retrancher. L'observation des oscillations d'une balance a l'avantage de rendre la pesée très-rapide, car les indications qu'elle donne permettent d'obtenir l'équilibre après deux ou trois essais. C'est encore par la mesure de ces oscillations qu'il faut juger si l'équilibre a lieu; dans ce cas, les écarts de l'aiguille sont égaux de chaque côté de l'origine. Cette manière de constater l'équilibre est bien préférable à celle qui consiste à attendre que l'instrument soit en repos, car ce repos peut ne pas être la conséquence du parfait équilibre, mais provenir d'un obstacle accidentel ou même d'un manque de sensibilité de la balance. Quand l'équilibre a été obtenu, il ne reste plus qu'à inscrire le poids de la substance; pour cela, on ôte les poids de la balance en les faisant glisser sur une feuille de carton, et, après les avoir disposés en ordre, on les compte.

Dans toutes les pesées il importe d'avoir pour règle de placer toujours la substance dans le même plateau de la balance, celui de gauche, par exemple. Quoique cette précaution ne soit pas de rigueur quand l'instrument est absolument juste, il est cependant préférable de ne pas la négliger, même dans ce cas, afin de se mettre à l'abri des erreurs qui pourraient résulter d'une inégalité accidentelle ou imprévue dans la longueur des bras. A la vérité, les pesées directes ne peuvent pas conduire alors à des poids absolus; mais, comme toutes les quantités seront augmentées ou diminuées proportionnellement, si les objets ont toujours été placés dans le même bassin, elles conserveront

entre elles le même rapport, et les produits d'une analyse pourront être évalués aussi exactement que si l'on se fût servi d'une balance parfaite.

9. Quelque exacte que soit une balance, il y a tant de causes extérieures qui peuvent influencer sur la longueur des bras du fléau, que l'on n'est jamais certain d'être à l'abri de cette cause d'erreur. Aussi, dans tous les travaux de précision, surtout lorsqu'il s'agit de déterminer le poids absolu d'une substance, faut-il renoncer aux pesées directes et avoir recours à la méthode des doubles pesées ou pesées par substitution indiquée par Borda. Cette méthode consiste à placer la substance à peser sur l'un des plateaux, et à en faire exactement la tare avec une matière convenable placée sur l'autre. Quand la balance est parfaitement ajustée, on ôte la substance, et, sans rien changer à la tare qui se trouve sur l'autre bassin, on la remplace par les poids nécessaires pour rétablir exactement l'équilibre. C'est la somme de ces derniers poids qui représente celui de la substance; il est évident, en effet, que, quel que soit le rapport qui existe entre les longueurs des bras du fléau, la substance à peser et les poids qui rétablissent l'équilibre, précisément dans les mêmes circonstances, seront égaux et pourront sans erreur être pris l'un pour l'autre.

Comme, dans la plupart des cas, on connaît le poids limite que les substances sur lesquelles on opère ne peuvent pas dépasser, on peut appliquer le principe des doubles pesées d'une manière bien plus simple. S'agit-il, par exemple, de peser dans un creuset de platine des substances dont on sait que le poids est au-dessous de 10 grammes, on place le creuset avec un poids de 10 grammes sur l'un

des plateaux de la balance et on tare exactement le tout. Cette tare est à conserver une fois pour toutes. Pour déterminer alors le poids d'une substance, on la place, dans le creuset, sur le plateau de la balance, et l'on met à côté le poids nécessaires pour faire équilibre à la tare. Il est évident que l'on aura le poids absolu de la substance par une seule pesée, en retranchant de 10 grammes la somme des poids ajoutés.

Ce procédé, très-expéditif, est à recommander toutes les fois que l'on doit faire de nombreuses pesées; il convient particulièrement pour le dosage de l'eau et de l'acide carbonique dans les analyses organiques.

Toutes les pesées se faisant dans l'air atmosphérique ne fournissent réellement pas le poids absolu des corps, car la substance n'a jamais exactement le même volume que les poids, et l'équilibre n'aurait plus lieu dans le vide. Dans les recherches d'une grande précision, on tient compte de cette cause d'erreur en ajoutant au poids trouvé la différence entre le poids de l'air déplacé par la substance et celui qui est déplacé par les poids. Cette différence est cependant si petite, qu'on peut entièrement la négliger dans les analyses ordinaires.

II

MESURE DU VOLUME DES LIQUIDES ET DES GAZ.

10. Les résultats fournis par la balance l'emportent toujours en précision sur ceux que l'on obtient par des mesures; aussi convient-il dans les recherches quantitatives de peser autant que possible tous les corps. Il serait impossible,

en effet, de mesurer un volume d'eau à un centigramme près, tandis que par la pesée on répondra facilement des milligrammes. Ce n'est que pour les essais industriels, à l'aide de liqueurs titrées, que l'on détermine les quantités par des mesures de volumes. Quant aux gaz, on détermine toujours leurs poids par la mesure du volume qu'ils occupent. Les volumes des liquides se mesurent, suivant les cas, à l'aide de ballons, de pipettes ou de burettes jaugées; pour les gaz, on ne se sert que d'éprouvettes ou de tubes divisés en capacités égales.

11. Jaugeage d'un vase. — Beaucoup de travaux analytiques nécessitent l'emploi d'instruments jaugés ou divisés avec beaucoup de soin. Il est donc utile de savoir vérifier l'exactitude de ceux que l'on trouve dans le commerce et de pouvoir, au besoin, les construire soi-même. Voici comment on opère pour déterminer rigoureusement le volume d'un vase :

On tare avec soin le vase préalablement desséché, et l'on note la température de la balance ainsi que la hauteur barométrique : on le remplit ensuite avec de l'eau distillée dont la température doit être connue avec exactitude, et on le pèse de nouveau. On obtient ainsi le poids apparent de l'eau qui remplit le vase; ce poids E n'est en effet autre chose que l'excédant du poids de l'eau sur le poids d'un volume d'air précisément égal et qui a été expulsé.

La relation qui lie le poids P d'un liquide à son volume V et à sa densité D étant

$$P = VD,$$

on déduit facilement l'une quelconque de ces trois valeurs

de la connaissance des deux autres. Ainsi, on aura pour l'expression du volume :

$$V = \frac{P}{D};$$

c'est-à-dire que le volume d'un liquide est égal au poids de ce liquide divisé par sa densité. Mais, dans le cas actuel, on n'a pas le poids absolu P, et c'est du poids apparent E qu'il faut déduire le volume. Puisque ce poids E est la différence entre le poids de l'eau et celui de l'air, il faut prendre pour densité correspondante la différence entre la densité D de l'eau et celle de l'air rapportée à l'eau, que nous appellerons *d*; le volume du flacon sera donc exprimé par

$$V = \frac{E}{D - d}.$$

On cherche dans la table de Despretz (1) la densité de l'eau pour la température observée, et l'on considère cette densité comme exprimant le poids de l'unité de volume de l'eau, du centimètre cube, par exemple. D'un autre côté, on calcule le poids d'un centimètre cube d'air pour la température et la pression que l'on a constatées au moment de la première pesée : retranchant le poids du centimètre cube d'air de celui d'un centimètre cube d'eau, on aura la valeur de $D - d$. Pour avoir le volume du flacon, il suffira de diviser par cette différence le poids apparent E du liquide.

A l'aide de cette méthode il est facile de mesurer rigoureusement la capacité des flacons qui servent à la détermi-

(1) Voyez *Cinquième partie*.

nation des densités; elle doit être préférée à toute autre pour la vérification du calibrage des éprouvettes ou des tubes gradués.

Lorsqu'il s'agit de faire un matras, ou toute autre mesure, ayant un volume déterminé à l'avance, on opère encore d'après les mêmes principes. Seulement, dans ce cas, le problème est renversé : ce n'est plus le volume V , mais bien le poids apparent E , qui est l'inconnue. La relation précédente donne :

$$E = V(D - d);$$

l'eau à peser sera donc égale au produit du volume donné par la différence entre la densité de l'eau et celle de l'air rapportée à l'eau. On cherche, comme ci-dessus, la densité de l'eau pour la température à laquelle le matras doit être jaugeé, et l'on considère cette densité comme exprimant le poids d'un centimètre cube. Après avoir pris la température de l'air et la hauteur barométrique, on calcule le poids d'un centimètre cube d'air, et l'on retranche cette quantité du poids du centimètre cube d'eau. On a alors le poids apparent de l'unité de volume du liquide qui doit servir à jauger le matras; multipliant ce poids par le volume donné, on connaît la quantité de liquide qui doit être pesée.

On place le poids ainsi déterminé sur le plateau d'une balance à côté du flacon bien sec (1); on l'enlève quand l'équilibre est parfaitement établi, puis on verse dans le

(1) Le moyen le plus commode de dessécher un flacon consiste à le laver d'abord à l'eau distillée, puis à l'alcool, et en dernier lieu à l'éther. On chauffe ensuite le flacon très-modérément sur un feu de charbon, et à l'aide d'un soufflet dont l'orifice est muni d'un tube, on renouvelle l'air jusqu'à ce que les dernières traces de vapeurs soient expulsées.

flacon la quantité d'eau qui est nécessaire pour équilibrer de nouveau la tare. Pour cela, il faut verser l'eau peu à peu, à la fin goutte à goutte, au moyen d'une pipette très-étroite; si l'on en avait ajouté une quantité un peu trop considérable, on l'enlèverait à l'aide d'un petit rouleau de papier buvard. Il faut ensuite faire prendre à l'eau du flacon la température exacte qui correspond à la densité qui a été choisie; on y parvient en plongeant ce flacon pendant un temps suffisant dans un vase contenant de l'eau à la température voulue. Il ne reste plus alors qu'à placer le flacon dans une position bien verticale et à marquer avec un pinceau délié, trempé dans de la couleur rouge, des points de repère se confondant exactement avec la courbure inférieure du ménisque. A l'aide de ces points, qui doivent tous se trouver sur un cercle, il est facile de graver au diamant ou à l'acide fluorhydrique, le trait d'affleurement définitif.

12. **Matras jaugés.** — Ces vases servent dans une foule de cas; on les emploie non-seulement pour mesurer des volumes considérables de liquide, mais aussi pour partager des solutions en parties aliquotes déterminées. Dans l'analyse volumétrique ils sont indispensables pour la préparation des liqueurs titrées, qui ne sont autre chose que des réactifs dont une quantité invariable est dissoute dans un volume d'eau toujours constant.

On donne aux matras jaugés la forme représentée par la figure ci-contre (fig. 2). Le trait d'affleurement doit se trouver dans la partie cylindrique du col et à une hauteur telle que l'espace vide qui reste au-dessus soit suffisant pour qu'on puisse facilement agiter le liquide quand cela

est nécessaire. Le matras d'une capacité d'un litre est celui dont on se sert le plus fréquemment; il est bon néanmoins d'en avoir d'autres plus petits, de 100, 250 et 500 centimètres cubes, par exemple.

Lorsque ces flacons sont destinés à ramener une solution à occuper un volume déterminé, ce qui est le cas le plus fréquent (préparation des liqueurs titrées), ils doivent être *jau-gés secs*. Mais, s'ils doivent servir à mesurer des liquides, de manière à ce que ceux-ci occupent un volume déterminé après le transvasement, il est nécessaire qu'ils soient *jau-gés humides* pour tenir compte de la petite quantité de liquide qui reste adhérente au verre.

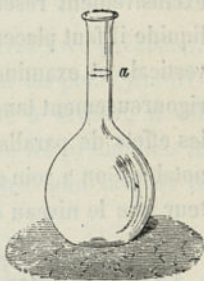


Fig. 2.

Le volume de ces flacons, et en général celui de tous les vases gradués, n'est pas constant; il varie avec la température. Il faut donc, pour être à l'abri des causes d'erreurs produites par la dilatation, que tous ces instruments soient jaugés pour une température déterminée à laquelle on ramène les liquides que l'on mesure. Ordinairement on choisit la température de 15 degrés centigrades.

Cependant celle de 20 degrés mérite la préférence sous bien des rapports. Non-seulement il est plus aisé de se la procurer en tout lieu et en toute saison, mais elle présente surtout l'avantage de pouvoir être déterminée facilement et avec précision à l'aide des thermomètres les plus imparfaits du commerce. On sait, en effet, que pour graduer ces instruments on prend toujours pour l'un des points de repère la température de 20 degrés déterminée avec un étalon.

Les vases jaugés ou gradués doivent avoir une place particulière sur une table solide et bien dressée, qui leur soit exclusivement réservée. Toutes les fois qu'on mesure un liquide il faut placer le vase dans une position parfaitement verticale et examiner alors si la courbure du ménisque est rigoureusement tangente au trait d'affleurement. Pour éviter les effets de parallaxe, qui pourraient causer des erreurs notables, on a soin de placer toujours l'œil à la même hauteur que le niveau du liquide.

13. Éprouvettes graduées. — Elles servent pour mesurer des liquides et pour mélanger des solutions dans des rapports déterminés. Ces éprouvettes sont cylindriques (fig. 3); le pied qui les supporte doit être bien dressé de manière à les maintenir dans une position verticale quand elles sont placées sur une table horizontale. Il est commode d'en avoir plusieurs de différentes grandeurs; suivant l'usage auquel on les destine, elles sont jaugées sèches ou humides.

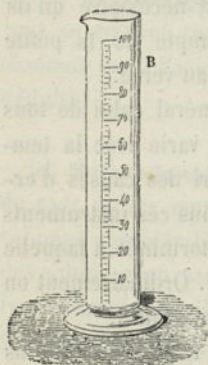


Fig. 3.

14. Tubes gradués. — Les tubes gradués servent surtout pour la mesure des gaz; ce sont des tubes fermés par un bout et divisés dans toute leur longueur en capacités égales. Ces divisions sont ordinairement des centimètres ou des fractions de centimètre cube.

Il est utile d'avoir un tube de 10 centimètres cubes divisé en dixièmes, un autre de 50 centimètres cubes divisé

en 200 divisions, c'est-à-dire en quarts de centimètre cube, enfin un tube de 100 centimètres cubes divisé en centimètres ou demi-centimètres cubes.

Les tubes gradués doivent être calibrés avec précision. On doit toujours préférer ceux qui sont les plus cylindriques. Quand on dispose d'une machine à diviser, il est aisé de faire ces tubes soi-même ; si on les prend dans le commerce, ils doivent être vérifiés avec soin d'après la méthode décrite plus haut (11).

L'épaisseur de ces tubes doit être suffisante pour qu'ils puissent supporter le poids du mercure lorsqu'on les emplit de ce métal. Il faut aussi que l'extrémité ouverte soit usée sur la meule, de manière à pouvoir être fermée hermétiquement avec un disque de verre dépoli.

15. Pipettes jaugées. — Ce sont les instruments les plus commodes pour mesurer avec une grande précision de petites quantités de liquide (100 centimètres cubes et au-dessous). Leur forme est peu différente de celle des

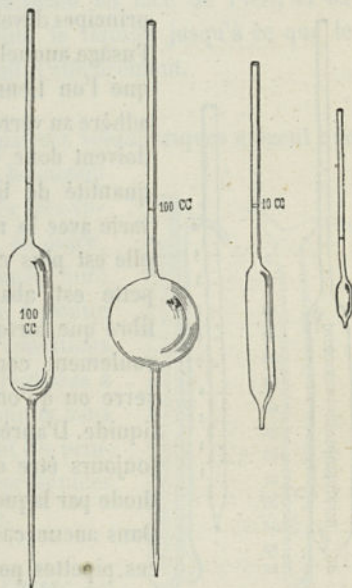


Fig. 4.

pipettes ordinaires des laboratoires, seulement elles ont une capacité déterminée, qui est indiquée par un trait d'affleurement gravé sur la tige (fig. 4). Les pipettes servent à prendre un volume déterminé d'un liquide. Comme dans beaucoup de cas ces liquides doivent être extraits, sans agitation, des flacons dans lesquels on les conserve, il faut, autant que possible, que les pipettes soient cylindriques et assez étroites pour pouvoir passer facilement par les goulots.

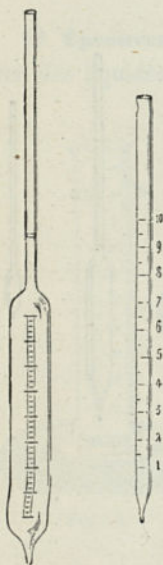


Fig. 5.

Les pipettes sont jaugées d'après les principes développés plus haut (11). Mais l'usage auquel elles sont destinées exige que l'on tienne compte du liquide qui adhère au verre après l'écoulement; elles doivent donc être jaugées humides. La quantité de liquide qu'elles retiennent varie avec la manière dont on les vide; elle est plus considérable quand la pipette est abandonnée à l'écoulement libre que lorsqu'on appuie l'orifice d'écoulement contre la paroi mouillée du verre ou qu'on la fait plonger dans le liquide. D'après cela, les pipettes doivent toujours être employées suivant la méthode par laquelle elles ont été jaugées. Dans aucun cas on ne doit souffler dans ces pipettes pour achever de les vider.

Les pipettes à volume constant qui sont le plus fréquemment employées, ont une capacité de 1, 2, 5, 10, 20, 25, 50 et 100 centimètres cubes. Indépendamment de ces pipettes, il est bon d'en avoir d'autres à volume variable (fig. 5);

elles sont cylindriques et partagées dans toute leur longueur en parties d'égale capacité. Ce sont de véritables burettes dont l'écoulement est réglé par l'action du doigt.

Pour mesurer à l'aide d'une pipette, on plonge son extrémité inférieure dans le liquide et on aspire très-doucement par en haut. Quand le liquide est parvenu au-dessus du trait, on retire la pipette de la bouche et on pose aussitôt l'extrémité du doigt sur l'ouverture, en pressant assez pour la fermer hermétiquement. On tient alors la pipette dans une position bien verticale en face de l'œil, et on laisse couler goutte à goutte le liquide jusqu'à ce que le niveau coïncide avec le trait d'affleurement.

16. **Burettes.** — Les analyses volumétriques exigent que l'on puisse mesurer, avec beaucoup de précision, des quantités très-variables de liquide; il faut, en outre, que l'on puisse, à volonté, faire écouler le liquide goutte à goutte ou par filet continu. Ces conditions peuvent être facilement réalisées à l'aide des instruments connus sous le nom de *burettes* et dont les principales formes sont représentées dans les figures ci-contre.

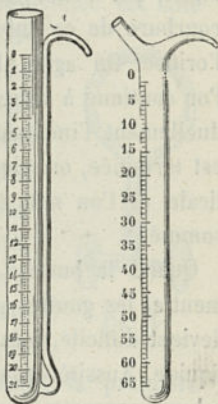


Fig. 6.

Fig. 7.

17. *Burette de Gay-Lussac.* — La burette la plus répandue est celle de Gay-Lussac (fig. 6). Elle se compose d'un tube large, gradué, et d'un autre beaucoup plus étroit qui est soudé au fond du premier. L'origine des di-

visions est un peu au-dessous de l'orifice d'écoulement. Ces burettes ont en général une contenance de 50 centimètres cubes et sont divisées en demi-centimètres cubes (100 divisions). On ne les fait pas plus grandes parce qu'elles seraient d'un usage difficile et que les traits seraient trop rapprochés. Pour les analyses délicates on en construit de plus petites qui sont divisées en dixièmes de centimètre cube.

Pour se servir de cette burette, on la remplit de la liqueur titrée, de manière à ce que la courbure du ménisque coïncide avec le zéro de la graduation. On la prend ensuite dans la main droite, vers le milieu de sa longueur, et on l'incline avec précaution sur le vase qui contient la substance à doser. Le liquide s'élève rapidement dans le tube étroit, par l'effet de la capillarité, et dépasse bientôt la courbure de ce tube pour s'écouler goutte à goutte par l'orifice. On agite alors le vase avec la main gauche et l'on continue à verser la liqueur titrée en augmentant graduellement l'inclinaison de la burette. Quand l'opération est terminée, on place la burette dans une position verticale et l'on note le volume de liquide qui a été consommé.

Quand la burette est pleine, l'écoulement a lieu rapidement et les gouttes se succèdent sans interruption, mais il devient difficile, vers la fin, lorsqu'il ne reste que peu de liquide. Aussitôt que cet effet se produit, il faut noter le volume consommé, puis continuer l'opération après avoir de nouveau rempli la burette.

La figure 7 représente la burette dite anglaise, qui diffère de la précédente par la suppression du tube étroit. Elle est plus difficile à vider, mais il faut pour cela la mettre

dans une position horizontale, et, déjà bien avant, la surface du liquide prend une étendue considérable. Avec cette burette il est assez souvent difficile de faire écouler le liquide goutte à goutte.

18. *Burette de M. Mohr.* — Cette burette consiste en un simple tube effilé à sa partie inférieure et divisé dans toute sa longueur en capacités égales; les divisions représentent des centimètres cubes, subdivisés en demies, en cinquièmes ou en dixièmes. Un tube en caoutchouc vulcanisé, qui se termine lui-même par un petit tube effilé, est solidement lié à la pointe étirée de la burette; vers son milieu il est pressé par une pince qui le ferme d'une manière parfaite.

La pince qui presse le tube en caoutchouc est faite avec un fil de laiton écroui de 2 à 3 millimètres de diamètre (fig. 8). Ce fil est d'abord ployé en cercle et les deux bouts sont ensuite étendus à côté l'un de l'autre suivant le prolongement d'un diamètre. On aplatit par quelques coups de marteau l'anneau ainsi formé, afin d'augmenter son élasticité. Une des extrémités du fil est recourbée à angle droit et terminée par un petit bouton; à l'extrémité de l'autre sont soudés deux petits bouts du même fil, qui embrassent la première branche, se recourbent et se terminent également à un bouton. Quand cette pince est abandonnée à elle-même, les deux bras de l'anneau sont serrés l'un contre l'autre; mais, si l'on presse les deux boutons, ils s'écartent, et le tube en caoutchouc, n'étant plus pressé, permet au liquide

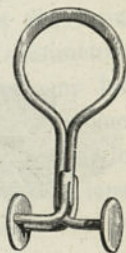


Fig. 8.

de s'écouler. Aussitôt que l'on cesse d'appuyer sur le boutons, la pince se ferme d'elle-même et il ne s'échappe plus la moindre goutte de liquide. Cette disposition très-simple et d'un usage très-commode rivalise avec les meilleurs robinets pour contenir des liquides ou des gaz.

Ces burettes sont fixées sur un support qui les maintient dans une position bien verticale (fig. 9 et 10); on les place

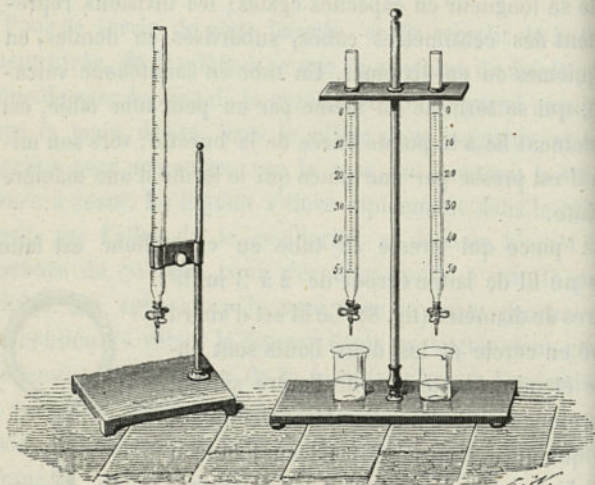


Fig. 9 et 10.

de façon que les boutons de la pince soient à droite et que l'on ait la graduation devant soi.

Pour se servir de cette burette, on commence par verser le liquide jusqu'au-dessus du trait zéro, puis on presse fortement la pince de manière à déterminer un jet de liquide qui expulse l'air et remplisse entièrement le tube. On laisse alors couler lentement et goutte à goutte le liquide jusqu'

ce que la courbure du ménisque soit rigoureusement tangente avec le trait marqué zéro (1).

Ces burettes à pince sont d'un usage très-commode et ont sur les autres un avantage incontestable pour la promptitude du travail et la rigueur des résultats.

En effet, on les remplit facilement jusqu'au zéro, en plaçant cette division à la hauteur de l'œil et en pressant légèrement le robinet; le liquide peut y rester un jour entier sans que son niveau se déplace. D'un autre côté, il est facile de laisser couler aussi peu de liquide que l'on veut, une demi-goutte, un quart de goutte, si cela est nécessaire, et les liqueurs ne sont pas échauffées par la main puisqu'on ne touche pas le tube. Enfin, on peut donner à ces instruments les dimensions que nécessitent les expériences, et l'on évite par là l'inconvénient de remplir plusieurs fois une burette dans le cours d'une analyse. On doit avoir une burette de 100 et deux de 50 centimètres cubes divisés en cinquièmes, et une burette plus étroite de 25 centimètres cubes divisés en dixièmes. Cette dernière sert pour les analyses délicates. Il est commode de fixer sur un même pied les deux burettes de 50 centimètres cubes, comme le montre la figure 9. Ces burettes peuvent servir pour tous les liquides, le permanganate de potasse excepté.

19. Mesure des gaz. — Pour mesurer le volume occupé par un gaz, on se sert d'éprouvettes ou de tubes divisés en capacités égales qui représentent ordinairement des centimètres cubes ou des fractions de centimètre cube (14). Quel-

(1) Pour saisir avec précision l'instant où la courbure du ménisque est tangente à une division de la burette, on colle bout à bout un morceau de papier noir glacé et un morceau de papier blanc, et l'on place la ligne de séparation du noir et du blanc, le noir étant en dessous, à

quelquefois, cependant, on préfère une graduation en longueurs égales, en millimètres, par exemple; mais, dans ce cas, il faut avoir une table donnant la capacité en centimètres cubes correspondant à chaque division de l'échelle, ou bien, après chaque expérience, jauger directement le tube jusqu'à la division observée.

Dans presque tous les cas on mesure les gaz sur le mercure. Il est important que ce métal soit aussi pur que possible, et surtout entièrement exempt de plomb et d'étain, ces métaux ayant l'inconvénient de lui communiquer la propriété de mouiller le verre et d'y adhérer. Dans certaines circonstances cependant, on opère sur l'eau; mais ces déterminations, quelques soins que l'on prenne, sont toujours moins exactes que lorsqu'on peut se servir de la cuve à mercure.

Le gaz étant introduit dans le tube gradué et celui-ci plongeant verticalement, soit dans la cuve à mercure, soit dans la cuve à eau, on procède à la lecture du volume qu'il occupe, en observant les précautions suivantes.

Avant tout, il faut placer le tube dans une position bien verticale et l'enfoncer dans la cuve d'une quantité convenable pour que le niveau du liquide soit exactement à la même hauteur dans l'intérieur et à l'extérieur de ce tube. Il est évident que, dans ces circonstances, le gaz ne supporte plus que la seule pression atmosphérique, d'ailleurs facile à connaître, en observant avec soin la hauteur d'un bon baromètre au moment de l'expérience.

2 ou 3 millimètres de distance du point le plus bas de la surface liquide. Par réflexion, celle-ci se détache alors en noir intense sur le fond du papier blanc, et permet de faire la lecture avec beaucoup d'exactitude.

Ce procédé est le plus fréquemment employé : il comporte une exactitude suffisante pour la plupart des cas. Ces pendant, lorsqu'on désire mesurer le volume d'un gaz avec toute l'exactitude possible, il est préférable, au lieu de faire coïncider les niveaux extérieur et intérieur du liquide que emprisonne le gaz, de laisser dans l'intérieur du tube gradué une certaine colonne de mercure soulevée. On mesure ensuite avec précision la hauteur de cette colonne à l'aide d'une règle divisée ou mieux avec un cathétomètre. Dans ce cas, le gaz est soumis à la pression atmosphérique diminuée de la pression d'une colonne de mercure de la hauteur de celle qui est restée dans le tube ; il suffira donc, pour déterminer cette pression, de retrancher cette colonne de la hauteur barométrique.

La température est aussi un élément nécessaire pour la mesure exacte du volume d'un gaz. Ordinairement, on prend pour cette température celle qui est marquée par un thermomètre placé pendant longtemps dans le voisinage du tube qui renferme le gaz. Pour que cette manière d'opérer puisse donner de bons résultats, il faut faire ces expériences dans un lieu où la température ne varie jamais d'une manière brusque. On peut aussi déterminer la température des gaz que l'on mesure, en les plongeant dans un liquide d'une température connue, assez longtemps pour qu'ils la prennent eux-mêmes. La température de ce liquide doit être sensiblement la même que celle de l'air ambiant. Pour ne pas échauffer le tube en le maniant, il faut avoir soin de ne le saisir qu'avec l'intermédiaire de fragments de liège ou de tout autre corps mauvais conducteur de la chaleur.

Enfin, il faut que le gaz à mesurer soit parfaitement sec

ou complètement saturé d'humidité; ce n'est que dans ce dernier cas que l'on peut évaluer d'une manière certaine la tension de la vapeur d'eau et son influence sur le volume mesuré. Pour dessécher le gaz, il faut introduire dans le tube, et y laisser séjourner assez longtemps, un fragment de chlorure de calcium, fixé à l'extrémité d'un fil de platine; les parois du tube doivent d'ailleurs être parfaitement sèches. S'agit-il, au contraire, d'avoir un gaz saturé d'humidité, il suffit d'étendre une ou deux gouttes d'eau sur les parois intérieures du tube avant d'y introduire le gaz; cette quantité est toujours plus que suffisante pour le saturer à la température ordinaire.

Les volumes des gaz sont fortement influencés par la pression, par la température et par la tension de la vapeur d'eau. Aussi, faut-il déterminer avec beaucoup de soin chacun de ces éléments, car ils sont indispensables pour rendre les mesures des gaz comparables et pour les convertir en poids. Les calculs à faire pour ramener le volume d'un gaz aux conditions normales de température et de pression, et pour déduire du volume ainsi déterminé le poids du gaz, seront exposés dans la cinquième partie.

20. Manière de nettoyer le mercure des cuves. — Lorsqu'on mesure des gaz sur la cuve à mercure, il est indispensable que ce métal soit pur et sa surface parfaitement nette. Pour débarrasser le mercure de la poussière, des pellicules minces d'oxyde et des autres impuretés qui s'attachent à ce métal, il suffit de le faire passer plusieurs fois dans un entonnoir dont l'extrémité a été étirée en pointe très-déliée. Toutes les impuretés simplement mélangées avec le mercure restent dans l'entonnoir, si l'on

a soin de retenir les dernières portions. On peut aussi plier un morceau de papier en cône presque fermé et y faire passer le mercure comme à travers un entonnoir.

Les corps étrangers combinés au mercure sont ordinairement le plomb, l'étain, le zinc et l'arsenic; comme ils s'oxydent rapidement, ils produisent des pellicules à la surface du mercure. Une excellente méthode pour nettoyer le mercure impur et le débarrasser des métaux étrangers, consiste à le verser dans une grande terrine et à y ajouter une certaine quantité d'acide sulfurique étendu de deux fois son poids d'eau. On abandonne ce mélange pendant une semaine ou deux à la température ordinaire, en ayant soin de le remuer fréquemment; on enlève alors l'acide, on lave le mercure avec soin, puis on le sèche et on le nettoie mécaniquement comme ci-dessus. L'acide sulfurique agit plus énergiquement et plus promptement quand on y ajoute un peu de sulfate de mercure; on peut se servir avec avantage des résidus qui proviennent de la préparation de l'acide sulfureux par l'acide sulfurique et le mercure.

Une solution de nitrate acide de mercure, de moyenne concentration, convient également très-bien pour enlever au mercure les métaux étrangers. On l'emploie comme il vient d'être dit pour l'acide sulfurique; l'opération exige également une ou deux semaines pour être complète.

III

DÉTERMINATION DES DENSITÉS.

21. Les densités des corps solides, liquides et gazeux, sont d'un usage fréquent dans les travaux d'analyse. C'est

une des propriétés essentielles qui servent à caractériser les corps et à constater leur identité. Pour les liquides et les gaz, la connaissance de la densité est un élément indispensable, toutes les fois qu'il s'agit de passer des volumes aux poids, ou inversement des poids aux volumes. Il n'entre pas dans le plan de cet ouvrage de décrire et de discuter les diverses méthodes qui servent à la détermination des densités, ces méthodes étant exposées avec tous les détails nécessaires dans les traités de physique. Il ne doit être question ici que de quelques procédés expéditifs auxquels on a recours pour déterminer la densité des corps liquides.

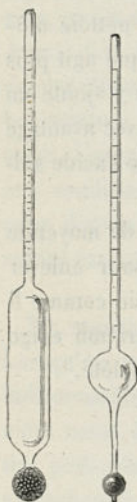


Fig. 11 et 12.

22. Aréomètres. — Ces instruments sont très-commodes pour prendre la densité des liquides, toutes les fois qu'on a besoin de prompts résultats qui n'exigent pas une extrême précision. Les aréomètres qui servent pour cet usage sont à poids constant et à volume variable ; ils sont fondés sur ce qu'un corps flottant s'enfonce d'autant plus dans les liquides que ceux-ci sont plus légers, de manière à toujours déplacer un poids de liquide égal à son poids propre. On leur donne habituellement les formes représentées ci-contre (fig. 11 et 12). Cet instrument se compose d'un tube mince, bien cylindrique, portant un réservoir plein d'air à sa base. Au-dessous de ce réservoir

est soudée une petite boule contenant un corps lourd, du mercure ou du plomb en grenaille, qui leste l'instrument et

l'oblige de s'enfoncer dans le liquide en conservant une position verticale. Pour graduer un aréomètre, on le plonge dans de l'eau distillée à une température déterminée, et on marque un trait au point d'affleurement. On opère de même avec divers liquides plus lourds (mélanges d'eau et d'acide sulfurique), ou plus légers que l'eau (mélanges d'eau et d'alcool), mais dont la densité est rigoureusement connue, et l'on marque les nouveaux points d'affleurement. La graduation sera d'autant plus exacte que l'on aura déterminé de la sorte un plus grand nombre de traits de repère. Tous ces traits sont reportés sur une échelle de papier, et l'on complète la graduation en traçant, au moyen d'une construction particulière, des traits déliés entre les points trouvés.

23. *Construction pour la graduation des aréomètres.* — Lorsqu'on plonge les aréomètres dans divers liquides d'inégale densité, les volumes de la portion immergée de l'in-

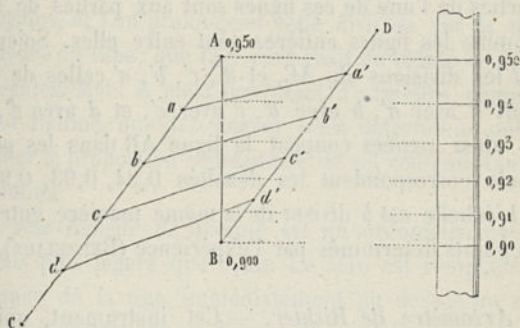


Fig. 13.

strument sont en raison inverse des densités des liquides. Il résulte de là que les degrés de l'aréomètre, correspon-

nant à des différences égales de densité, descendantes ou ascendantes, ne sont pas égaux, mais augmentent à mesure que la densité diminue. Pour satisfaire à cette condition, on gradue les aréomètres d'après la construction suivante :

Soit AB (fig. 13) la longueur de la portion de l'échelle à l'égard de laquelle on a constaté par des expériences qu'elle est contenue entre la densité de 0,900 et celle de 0,950. On trace sur le papier une ligne de longueur égale, et l'on tire du point A la ligne AC, dont la longueur et l'inclinaison sur A sont arbitraires.

Ensuite on mène de B une autre ligne BD parallèle à AC. On prend alors sur ces lignes des longueurs BD et AC qui soient entre elles dans le rapport de 90 à 95; c'est-à-dire que si la longueur de AC est exprimée par 9,5 celle de BD doit l'être par 9. Puis on divise chacune de ces lignes en autant de parties égales qu'il doit y avoir de divisions sur AB, en cinq, par exemple. Il est évident que les parties de l'une de ces lignes sont aux parties de l'autre comme les lignes entières sont entre elles. Soient a, b, c, d les divisions de AC, et d', c', b', a' celles de BD: on joint a avec a' , b avec b' , c avec c' , et d avec d' . Les lignes ainsi menées coupent la ligne AB dans les points auxquels correspondent les densités 0,94, 0,93, 0,92 et 0,91. L'échelle est à diviser de la même manière entre les autres points déterminés par l'expérience (BERZELIUS).

24. *Aréomètre de Richter.* — Cet instrument, qui est peu usité en France, est gradué d'après les principes décrits ci-dessus; il a sur les autres instruments de ce genre l'avantage d'indiquer directement les densités sans être

divisé en degrés de pure convention. Comme un seul aréomètre, pour tous les liquides, aurait des dimensions qui en rendraient l'usage incommode, on en construit trois : le premier donne les densités de 0,75 à 1,00, le deuxième de 1,00 à 1,40, et le troisième de 1,40 à 1,90. Ces trois instruments, accompagnés d'un thermomètre, sont renfermés dans une boîte à compartiments.

25. *Aréomètre de Baumé.* — Cet aréomètre, désigné également sous le nom de *pèse-acide*, est celui dont on se sert le plus fréquemment. Pour graduer cet instrument, Baumé le plongeait dans de l'eau distillée à 44 degrés, et versait ensuite du mercure par le tube encore ouvert de manière à le faire enfoncer presque jusqu'à l'extrémité. Ce point était marqué 0. Il plaçait ensuite l'aréomètre dans une solution de 15 parties de chlorure de sodium dans 85 parties d'eau, et marquait 15 degrés au point d'affleurement. L'espace entre ces deux points était divisé en 15 parties égales, et l'on prolongeait cette division sur la moitié inférieure du tube, que l'on partageait de même en 15 parties égales. Mais il n'est pas exact d'admettre, comme le croyait Baumé, que les degrés ainsi déterminés puissent indiquer la proportion centésimale de sel contenu dans une dissolution.

Le *pèse-liqueur* de Baumé est un aréomètre pour les liquides plus légers que l'eau. Le zéro est remplacé à la naissance de la tige, immédiatement au-dessus du réservoir; on le détermine en faisant plonger l'aréomètre dans une solution de 10 parties de sel marin dans 90 parties d'eau. Le point d'affleurement dans l'eau distillée est marqué 10, et l'espace compris entre 0 et 10 est divisé en

10 parties égales qui forment autant de degrés. Cette graduation est continuée par la division du reste du tube en degrés de même grandeur.

26. *Aréomètre de Cartier* (1). — Cet instrument, généralement adopté pour les liquides plus légers que l'eau, n'est qu'une altération du pèse-liqueur de Baumé. On ne connaît pas la base de la division de Cartier, mais nul doute qu'elle ne dérive de celle de Baumé. Les deux instruments s'accordent à marquer 10 degrés dans l'eau distillée, et, d'après la comparaison des instruments qui existent encore, on peut admettre que le 32^e degré Cartier correspond avec le 34^e degré Baumé, ainsi que l'admettait le célèbre constructeur Buntzen. D'après cette règle, on peut graduer l'un des instruments à l'aide de l'autre ; la formule

$$12 C - 11 B = 10$$

sert à transformer les degrés de Baumé (B) en ceux de

(1) Les savants ont souvent reproché à l'aréomètre de Cartier de n'avoir pas de base propre et de n'être qu'une copie à peine déguisée du pèse-esprit de Baumé. En examinant les faits avec attention, on est conduit à avoir sur l'instrument et sur son auteur une opinion bien moins défavorable.

Cartier ne paraît pas avoir défini lui-même son instrument, cela est vrai ; mais son successeur Vincent a donné toute satisfaction à cet égard en publiant une petite table de densités correspondantes à divers degrés de l'aréomètre, par laquelle on voit qu'il devait marquer 10 degrés dans l'eau pure et 42 degrés dans l'alcool à 0,805 de densité. L'instrument se trouve aussi parfaitement défini, et d'une façon tout à fait indispensable du pèse-esprit de Baumé. Ce nombre 42 pour le point supérieur n'a pas été choisi sans intention : comme l'instrument devait marquer 10 dans l'eau, c'est-à-dire au point inférieur, l'intervalle entre les points extrêmes comprenait 32 degrés, et 32 étant une puissance entière de 2, la division pouvait se faire par de simples bisections.

(Extrait d'une note inédite de LEGRAND.)

Cartier (C), et réciproquement. Et la formule des densités pour l'aréomètre Cartier serait :

$$d = \frac{132}{122 + n C}$$

Gay-Lussac a admis pour base de l'aréomètre de Cartier, que cet instrument marque 28 degrés à la température de + 15 degrés centigrades dans de l'alcool d'une richesse de 74 centimètres ; cette concordance permet aussi de vérifier ou de construire un instrument de Cartier. Mais la définition adoptée par Gay-Lussac prévaudra sans doute et fera oublier le véritable.

27. *Alcoomètre centésimal de Gay-Lussac.* — L'échelle de cet instrument est divisée en 100 degrés inégaux en longueur, d'après la construction décrite plus haut (23). La graduation a été faite pour la température de 15 degrés centigrades. Le zéro correspond à l'eau distillée, et la division 100 à l'alcool absolu. Les degrés intermédiaires ont été obtenus en plongeant successivement l'instrument dans des mélanges, en proportions connues, d'eau pure et d'alcool. Chaque degré de l'alcoomètre exprime en centièmes la quantité d'alcool absolu que contient le liquide essayé.

Pour déterminer la quantité d'alcool dans un mélange donné, dont la température est à + 15° centigrades, il suffit d'y plonger l'instrument et de lire la division qui affleure. Quand la température du liquide est au-dessus ou au-dessous de 15°, des tables permettent de déterminer, en fonction de cette température et des indications de l'alcoomètre, le nombre de centièmes qu'il accuserait dans le même liquide ramené à 15°. A défaut des tables, cette

correction peut également se faire au moyen de la formule

$$f = a + b (15^{\circ} - t) \quad (1)$$

dans laquelle a est l'indication de l'alcoomètre dans un liquide dont la température est t , f le degré cherché qu'il indiquerait dans le même liquide ramené à $+ 15^{\circ}$, ou la *force réelle*, et b un coefficient qui varie avec la *force apparente* a . La table suivante donne b pour la valeur de a de 2 en 2 degrés alcoométriques.

a	b	a	b	a	b
1	0,12	34	0,41	68	0,33
2	0,12	36	0,41	70	0,33
4	0,12	38	0,41	72	0,32
6	0,13	40	0,40	74	0,32
8	0,15	42	0,40	76	0,31
10	0,17	44	0,39	78	0,30
12	0,18	46	0,39	80	0,30
14	0,20	48	0,38	82	0,29
16	0,23	50	0,37	84	0,28
18	0,26	52	0,37	86	0,27
20	0,29	54	0,37	88	0,26
22	0,32	56	0,36	90	0,25
24	0,35	58	0,36	92	0,24
26	0,37	60	0,35	94	0,23
28	0,39	62	0,35	96	0,21
30	0,40	64	0,34	98	0,19
32	0,40	65	0,34	100	0,17

Le produit $b (15 - t)$ doit être pris avec son signe algébrique : il faut donc l'ajouter à l'indication a de l'alcoomètre lorsque la différence $15 - t$ peut être effectuée, et le retrancher au contraire lorsque t étant plus grand que 15, la soustraction doit être faite en sens inverse. Si, par exemple, l'alcoomètre marque 73 centièmes dans un liquide dont la

température est à 10°, pour $a = 73$ la table donnant $b = 0,32$, on a

$$b(15 - t) = 0,32(15 - 10) = 0,32 \times 5 = 1,6$$

et par conséquent

$$f = 73 + 1,6 = 74,6.$$

Dans le cas où la température serait à 20°, il faudrait renverser le sens de la différence, ce qui donnerait

$$0,32(20 - 15) = 1,6,$$

qui par suite doit être pris négativement; on aurait donc

$$f = 73 - 1,6 = 71,4$$

pour la force réelle cherchée :

La formule ci-dessus donne à 1/10 de degré près la force réelle, quand la température du liquide alcoolique à essayer est comprise entre + 10 et 30° centigrades (1).

Gay-Lussac désigne par *richesse alcoolique* la quantité d'alcool à 15° contenue dans 100 volumes d'un liquide pris à la température indiquée par le thermomètre. La richesse alcoolique s'écartera donc d'autant plus de la force réelle f , que l'on s'éloignera davantage de 15°. Sa valeur s'obtient facilement au moyen de la table II, page 49, qui donne les densités correspondantes aux degrés de l'alcoomètre centésimal. Soit, en effet, d la densité du liquide pour la force

(1) Toutefois, on peut encore se servir de cette formule pour des variations de température plus considérables. Ainsi, de 0 à 30°, elle donnera des résultats suffisamment exacts pour les mélanges alcooliques marquant au moins 20 centimètres. Mais, au-dessous de cette limite, les résultats s'écarteront d'autant plus de la vérité qu'on s'approchera davantage de 0° et de 0 centième.

apparente a , δ la densité pour la force réelle f calculée, la richesse alcoolique r sera donnée par la relation

$$r = f \frac{d}{\delta} \quad (2)$$

La richesse alcoolique est utile à connaître pour faire les *mouillages*; elle sert à déterminer la quantité d'eau qui doit être ajoutée à un alcool d'une richesse connue pour l'amener à un titre déterminé. Ainsi, pour 1 volume d'alcool dont la richesse est r , la quantité x d'eau à ajouter, pour avoir un mélange dont la richesse soit r' , s'obtient par la formule (a)

$$x = \frac{rd'}{r'} - d \quad (3)$$

dans laquelle d est la densité qui correspond à la force apparente de l'alcool primitif, et d' la densité pour l'alcool que l'on veut obtenir. Le volume total u du mélange sera donné par la relation

$$u = \frac{r}{r'} \quad (4)$$

Soit, comme application, 25° la température ambiante et 75 centièmes la force apparente d'un alcool; il s'agit de déterminer la quantité d'eau qu'il faut ajouter à 1 volume de cet alcool pour avoir un mélange dont la force réelle soit de 30 centièmes.

La formule (1) donne :

Pour la force réelle de l'alcool donné.....	71,0
Pour la force apparente du mélange cherché.....	34,0

(1) Dans cette formule on ne tient pas compte des variations qu'éprouve la densité de l'eau, que l'on peut sans erreur considérer comme constante dans les limites de température où l'on opère.

Les densités qui correspondent à ces divers degrés de l'alcoomètre, sont, d'après la table II de la page 49 :

Pour 75 — densité 0,878	Pour 34 — densité 0,960
» 81,9 — » 0,885	» 30 — » 0,955

En introduisant ces valeurs dans la formule (2), on trouve pour la richesse alcoolique des deux liquides :

$$r = 71,9 \frac{878}{885} = 71,3 \qquad r' = 30 \frac{960}{965} = 29,8$$

et en portant ces valeurs de r et de r' dans l'équation (3), on aura pour la quantité d'eau à ajouter à 1 volume de l'alcool primitif

$$x = \frac{29,8}{71,3 \times 0,960} - 0,878 = 1^{\text{vol}}, 422.$$

Enfin, l'équation (4) donnera le volume total du mélange

$$u = \frac{29,8}{71,3} = 2^{\text{vol}}, 40.$$

28. Les aréomètres de Baumé et de Cartier, et l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac sont si répandus, et l'on fait un si fréquent usage des indications de ces instruments pour déterminer le degré de concentration des acides, des solutions salines ou des liqueurs spiritueuses, qu'il est souvent utile de connaître la densité des liquides qui correspond à un degré aréométrique donné, et réciproquement.

Les tables suivantes indiquent les rapports des degrés

des divers aréomètres entre eux et avec la densité des liquides. Bien que ces densités soient exprimées avec trois décimales, il faut remarquer que généralement on ne peut pas compter sur l'exactitude de la seconde dans les résultats fournis par ces instruments.

I. RAPPORT

DES DEGRÉS DU PÈSE-ACIDE DE BAUMÉ AVEC LA DENSITÉ DES LIQUIDES.

DEGRÉS de BAUMÉ	DENSITÉS	DEGRÉS de BAUMÉ	DENSITÉS	DEGRÉS de BAUMÉ	DENSITÉS	DEGRÉS de BAUMÉ	DENSITÉS
0	1 000	19	1 152	38	1 359	57	1 659
1	1 007	20	1 161	39	1 372	58	1 678
2	1 014	21	1 171	40	1 384	59	1 698
3	1 022	22	1 180	41	1 398	60	1 718
4	1 029	23	1 190	42	1 412	61	1 739
5	1 036	24	1 199	43	1 426	62	1 760
6	1 044	25	1 210	44	1 440	63	1 782
7	1 052	26	1 221	45	1 454	64	1 804
8	1 060	27	1 231	46	1 470	65	1 827
9	1 067	28	1 242	47	1 485	66	1 850
10	1 075	29	1 252	48	1 501	67	1 874
11	1 083	30	1 263	49	1 516	68	1 898
12	1 091	31	1 275	50	1 532	69	1 922
13	1 100	32	1 286	51	1 549	70	1 947
14	1 108	33	1 298	52	1 563	71	1 973
15	1 116	34	1 309	53	1 583	72	2 001
16	1 135	35	1 321	54	1 601	73	2 030
17	1 134	36	1 334	55	1 618	74	2 059
18	1 143	37	1 346	56	1 638	75	2 087

II. RAPPORT

DES DEGRÉS DES DIVERS ARÉOMÈTRES ENTRE EUX ET AVEC LA DENSITÉ DES LIQUIDES.

ARÉOMÈTRE		ALCOOMÈTRE centésimal	DENSITÉS	ARÉOMÈTRE		ALCOOMÈTRE centésimal	DENSITÉS
de BAUMÉ	de CARTIER			de BAUMÉ	de CARTIER		
10	10.00	0	1.000	30	28.38	75	0.878
11	10.92	5	0.993	31	29.29	77	0.872
12	11.84	10	0.987	32	30.21	79	0.867
13	12.76	17	0.979	33	31.13	81	0.862
14	13.67	23	0.973	34	32.04	83	0.857
15	14.59	29	0.966	35	32.96	84	0.852
16	15.51	34	0.960	36	33.88	86	0.847
17	16.43	39	0.953	37	34.80	88	0.842
18	17.35	43	0.947	38	35.72	89	0.837
19	18.26	47	0.941	39	36.63	91	0.832
20	19.18	50	0.935	40	37.55	92	0.827
21	20.10	53	0.929	41	38.46	93	0.823
22	21.02	56	0.923	42	39.38	94	0.818
23	21.94	59	0.917	43	40.31	96	0.813
24	22.85	61	0.911	44	41.22	97	0.809
25	23.77	64	0.905	45	42.14	98	0.804
26	24.69	66	0.900	46	43.06	99	0.800
27	25.61	69	0.894	47	43.98	100	0.795
28	26.53	71	0.888	48	44.90	"	0.791
29	27.44	73	0.883				

On a évalué les degrés centésimaux en nombres ronds, en négligeant les fractions.

On peut aussi avoir recours aux formules suivantes pour déduire la densité de l'indication des divers aréomètres. Voici les relations qui lient le nombre n de divisions qui correspond au point d'affleurement à la densité d du liquide dans lequel flotte l'aréomètre.

Aréomètres de Baumé :

Pèse-acide.

$$d = \frac{144 - n}{144}$$

Pèse-liqueur.

$$d = \frac{134 + n}{144}$$

Aréomètres de Cartier :

$$d = \frac{122 + n}{132}.$$

29. **Usage des aréomètres.** — Plusieurs précautions doivent être observées pour que les indications données par les aréomètres soient exactes et comparables. Il faut tenir ces instruments parfaitement propres, essayer avec soin les substances grasses qui résultent du contact des doigts, et les humecter avant de s'en servir, en les passant entre les lèvres. Si l'aréomètre flotte dans un liquide qui ne le mouille que difficilement, il peut rester stationnaire à plusieurs hauteurs qui peuvent différer entre elles de 2 ou 3 degrés. Lorsqu'on le plonge dans un liquide, il faut d'abord l'abandonner à lui-même, puis le pousser légèrement pour lui donner une force ascensionnelle qui aura pour effet de mouiller une partie de la tige. Ensuite, on frappe légèrement le vase, on laisse l'instrument revenir au repos, et on observe le degré où il s'arrête. Après cette première observation, on soulève un peu l'aréomètre, puis on le laisse s'enfoncer après avoir donné de nouveau une légère secousse au vase, et l'on note le degré fourni par cette contre-épreuve. Si les deux résultats sont identiques, on peut, sous ce rapport, les considérer comme exacts.

La surface du liquide dans lequel flotte un aréomètre n'est pas plane, mais recourbée et relevée autour de la tige par l'attraction capillaire. Il ne faut pas indifféremment observer le point de la tige qui coïncide avec le haut, le bas ou le milieu de cette courbe. Pour que les résultats soient exacts et comparables, on doit toujours lire le degré dans la partie de la courbe pour laquelle l'instrument est

gradué. Par des expériences directes, faites sur des liquides d'une densité connue, on détermine la partie de la courbe qui convient à chaque instrument. Si l'on se sert d'un aréomètre pour lequel cette détermination n'a pas été faite, on se rapprochera plus de la vérité en prenant le degré indiqué par la partie inférieure de la courbe, qu'en observant celui qui se trouve à la partie supérieure, car la force qui cause l'élévation du liquide autour de la tige tend à enfoncer l'instrument.

Dans toutes les expériences faites avec les aréomètres, il faut tenir compte de la température du liquide au moment de l'observation, car elle a tout autant d'influence dans ce cas que lorsqu'on détermine les densités par les procédés ordinaires.

Avant de se servir d'un aréomètre, il faut vérifier l'exactitude des points extrêmes et de quelques points intermédiaires de l'échelle, à l'aide de dissolutions dont la densité a été déterminée par la balance.

Toutefois ce procédé est peu rigoureux, et il vaut mieux avoir recours au suivant, qui est préférable à tout autre.

Quand un aréomètre plonge dans un liquide, il déplace toujours un volume de liquide dont le poids est précisément égal à son poids propre. D'après cela, le volume de la portion immergée est directement proportionnel au poids de l'instrument et en raison inverse de la densité du liquide. On voit également qu'un aréomètre dont on ferait convenablement varier le poids pourrait être immergé à tous les degrés dans un seul et même liquide. Rien n'est plus simple que d'appliquer ces principes à la vérification de l'échelle d'un aréomètre. S'agit-il de constater l'exactitude de la division qui correspond à la densité 1,25, par exemple, il suf-

fira d'examiner si l'instrument s'enfonce dans l'eau jusqu'à cette division, quand on lui donne un poids p qui soit à son poids initial P comme 1 est à 1,25 : un aréomètre dont le poids serait de 20^{gr},12 devrait être réduit à ne peser que 16^{gr},10. Cette diminution de poids s'obtient d'ailleurs facilement; il suffit de suspendre l'aréomètre, au moyen d'un cheveu, au plateau d'une bonne balance hydrostatique, et de placer dans le plateau opposé-le poids convenable. Ce poids serait de 4^{gr},02 dans l'exemple précédent.

30. Méthode exacte pour déterminer la densité des liquides. — Les indications des aréomètres ne sont pas assez exactes pour suffire aux exigences de toutes les analyses. Il arrive souvent, dans le cours d'un travail, que l'on ait à déduire-le poids d'un liquide de la mesure de son volume, et il est alors nécessaire d'avoir sa densité avec toute la précision possible. Ce résultat ne s'obtient qu'avec la balance, mais les procédés ordinaires sont minutieux, et ont surtout l'inconvénient de ne pas conduire à un résultat qui puisse être employé immédiatement, les calculs relatifs aux corrections étant toujours assez longs.

A l'aide de la méthode suivante, qui est simple et expéditive, on détermine facilement la densité d'un liquide quelconque. Comme, par la manière même dont on opère, on tient compte de toutes les corrections à faire, la simple lecture des poids conduit sans aucun calcul à la densité cherchée. Pour réaliser ces avantages, il faut d'abord substituer aux flacons ordinaires à densité, d'une contenance arbitraire, des flacons dont la capacité soit rigoureusement de 10 ou de 100 centimètres cubes à la température de zéro. Le flacon de 100 centimètres cubes, représenté

dans la figure 14, convient particulièrement pour tous les liquides ordinaires; celui de 10 centimètres cubes (fig. 15)

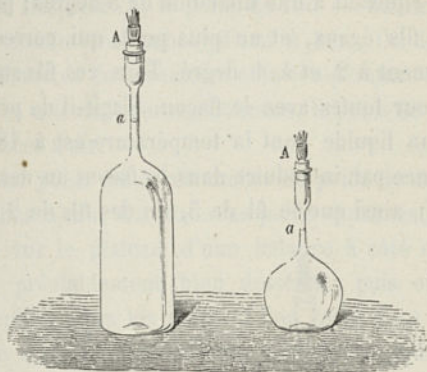


Fig. 14 et 15.

est destiné aux liquides dont on n'a que de petites quantités.

Le tube étroit, qui forme le col du flacon, doit avoir 4 à 5 millimètres de diamètre pour le flacon de 100 centimètres cubes, et $2\frac{1}{2}$ millimètres seulement pour le flacon de 10 centimètres cubes. A la partie supérieure de ces tubes sont soudés des tubes plus larges, susceptibles d'être bouchés à l'émeri; ils sont destinés à faciliter l'introduction du liquide.

Il est clair qu'à la température ordinaire de l'atmosphère, ces flacons n'auront plus la capacité voulue; mais il est aisé de se mettre à l'abri de la dilatation de l'enveloppe à l'aide d'un artifice très-simple. Voici en quoi il consiste :

Le bouchon du flacon, au lieu d'être plein, présente à l'extérieur une cavité dans laquelle sont placés six fils de platine d'un poids déterminé. Les deux fils les plus gros sont égaux entre eux; le volume de chacun d'eux est pré-

cisément égal à la quantité dont l'enveloppe se dilate pour une élévation de température de 10 degrés centigrades. Le fil suivant équivaut à une dilatation de 5 degrés; puis viennent deux fils égaux, et un plus petit, qui correspondent respectivement à 2 et à 1 degré. Tous ces fils sont tarés une fois pour toutes avec le flacon. S'agit-il de prendre la densité d'un liquide dont la température est à 18 degrés, on commence par introduire dans le flacon un des gros fils (10 degrés), ainsi que le fil de 5, un des fils de 2, et le fil

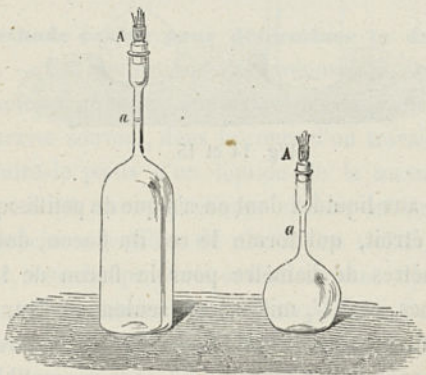


Fig. 14 et 15.

de 1 degré. Par là, il est évident que la capacité du flacon est diminuée d'une quantité précisément égale à celle dont s'est dilatée l'enveloppe pour une élévation de température de 18 degrés, et que la contenance primitive n'a pas éprouvé de variation. Pour avoir la densité, il suffira donc de déterminer le poids du liquide qui remplit le flacon, et de reculer, dans le nombre qui exprime ce poids, la virgule d'un ou de deux rangs vers la gauche, suivant que l'on a opéré avec le flacon de 10 centimètres cubes ou avec celui de 100.

Le flacon qui sert à ces déterminations doit être jaugé avec beaucoup de soin. Dans ce but, on cherche dans la table de M. Despretz (1) le poids de 100 centimètres cubes (ou de 10 centimètres cubes) d'eau à zéro. On détermine ensuite la hauteur du baromètre et la température de la balance, et l'on calcule, pour ces données, le poids de 100 centimètres cubes d'air.

Ce dernier poids est à retrancher du poids de 100 centimètres cubes d'eau. On place les poids exprimés par cette différence sur le plateau d'une balance à côté du flacon bouché et préalablement bien desséché; puis on tare le tout. On enlève alors les poids et l'on verse dans le flacon la quantité d'eau rigoureusement nécessaire pour rétablir l'équilibre, en ayant soin, auparavant, d'essuyer avec du papier à filtre toute la surface de la portion vide du flacon. Si l'on avait versé un peu trop d'eau, on enlèverait facilement l'excédant au moyen d'un petit rouleau bien serré de papier buvard, dont on plongerait avec précaution l'extrémité dans le liquide. Aussitôt que l'équilibre est obtenu dans les conditions convenables, on retire le flacon de la balance et on le place, avec précaution et en évitant toute secousse, dans un entonnoir où on l'entoure complètement de glace pilée. Au bout d'une demi-heure on découvre le col du flacon, on l'essuie avec du papier, et l'on marque, avec un pinceau délié, un trait qui soit exactement tangent à la courbure du ménisque. Pour éviter tout effet de paralaxe, il faut placer l'œil à la hauteur où se trouve le liquide. On recommence cette opération plusieurs fois, s'il est nécessaire, et jusqu'à ce qu'on soit assuré que le niveau n'é-

(1) Voyez *Cinquième partie*.

prouve plus de changement. Cela fait, on vide le flacon, et l'on trace avec un diamant un petit trait dans le prolongement de celui qui a été marqué avec le pinceau. Il est utile que ce trait d'affleurement soit un cercle complet; comme il serait difficile de l'exécuter à la main, on le trace sur le tour, après avoir recouvert toute la surface du flacon d'un vernis siccatif ou simplement de cire fondue, et on le grave ensuite à l'acide fluorhydrique. La dimension des flacons doit être telle que ce trait d'affleurement se trouve à peu près au milieu du tube étroit.

La tare du flacon, étant faite une fois pour toutes, doit rester tout à fait invariable. La meilleure manière d'atteindre ce but consiste à prendre un petit matras dont on effile le col à la lampe, et dans lequel on introduit de la grenaille de plomb et des fils métalliques jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli. On fond ensuite l'extrémité effilée au chalumeau, en ayant soin de produire un dard très-délié qui chauffe le moins possible les parties voisines. Lorsqu'on dispose d'une balance précise, qui n'exige pas la double pesée, il convient de faire la tare dans les conditions suivantes : après avoir desséché le flacon à densité, on le place, d'abord ouvert, sur le plateau de la balance et on attend qu'il se soit mis en équilibre de température, puis on le ferme avec un bouchon muni des fils de platine. On calcule ensuite le poids de 100 centimètres cubes d'air au moment de l'expérience, on le retranche de 100 grammes, et l'on met à côté du flacon les poids exprimés par cette différence. Il ne reste plus alors qu'à faire la tare définitive, comme il a été dit ci-dessus. A l'aide de cette tare rien n'est plus simple que d'avoir immédiatement la densité réelle d'un liquide à une température déterminée.

On verse le liquide dans le flacon de manière à dépasser un peu le trait d'affleurement. On place ensuite le flacon dans un vase rempli d'eau à la température voulue. Il faut avoir soin d'agiter fréquemment l'eau de manière à rendre sa température bien uniforme. Lorsqu'on juge que le liquide a pris la température du bain, on introduit dans le flacon les fils de platine qui correspondent à cette température, on soutire ensuite avec un rouleau de papier buvard l'excédant du liquide jusqu'à ce que le point inférieur du ménisque coïncide avec le trait d'affleurement, puis on essuie la partie vide, on bouche le flacon, et on le retire de l'eau. Après avoir séché le flacon, on le met dans la balance et l'on établit l'équilibre avec des poids. Si le poids additionnel se trouve à côté du flacon, le liquide est plus léger que l'eau, le contraire a lieu s'il est sur le plateau de la tare. Dans le premier cas, on aura la densité en retranchant le poids additionnel de 100 gr. ; dans le second, en l'ajoutant à cette quantité, et reculant ensuite la virgule de deux rangs vers la gauche dans le nombre trouvé.

Exemples : 1° L'équilibre a été établi par 21^{gr},335 placés à côté du flacon :

	100 ^{gr} ,000
	— 21 , 335
Différence.....	78 ^{gr} ,665
Densité.....	0,78 665

2° L'équilibre a été établi par 19^{gr},217 placés du côté de la tare :

	100 ^{gr} ,000
	+ 19 , 217
Somme.....	119 ^{gr} ,217
Densité.....	1.19 217

Ces exemples font ressortir la précision dont cette méthode est susceptible. On voit, en effet, qu'avec une balance qui ne serait sensible qu'au décigramme, on pourrait encore compter, pour la densité trouvée, sur l'exactitude de la troisième décimale.

IV

DIVISION MÉCANIQUE DES CORPS.

31. La division mécanique (1) est un des traitements préliminaires les plus importants auxquels on soumet les corps pour les rendre aptes à l'analyse. Le succès du travail dépend souvent du soin avec lequel elle a été faite, surtout quand il s'agit de substances insolubles que l'on attaque par les acides ou par les fondants. Il faut alors réduire la matière en poudre impalpable, afin de diminuer sa cohésion et de multiplier le plus possible ses points de contact avec le réactif. L'attaque par les fondants n'est complète qu'à cette condition.

32. **Pulvérisation.** — On pulvérise ordinairement les corps dans des mortiers dont la forme varie suivant l'usage auquel on les destine (*Anal. qual.*, p. 17). Ainsi, les mortiers qui servent à piler, à réduire un corps en poudre grossière, sont hauts et étroits, tandis que ceux que l'on emploie pour broyer ou triturer sont larges et aplatis. Il faut toujours que le mortier dont on se sert soit assez dur pour ne pas s'user par le frottement du corps que l'on y

(1) Voyez *Anal. qual.*, p. 51 et suiv., l'article consacré aux opérations mécaniques.

broie. Les mortiers en verre et en porcelaine conviennent pour pulvériser des sels et des corps d'une dureté peu considérable. Mais la plupart des substances minérales nécessitent l'emploi des mortiers en agate ou en porphyre; ils doivent être parfaitement lisses et unis, sans cavités visibles ni gerçures dans lesquelles une portion de la poudre pourrait rester engagée. Il ne faut pas que le fond de ces mortiers soit un segment de sphère parfaite, car la masse s'accumulerait dans la partie la plus profonde et il serait difficile de la broyer uniformément. Il vaut mieux que l'excavation soit peu concave et que les côtés s'élèvent verticalement sous un angle arrondi. Les mortiers métalliques peuvent servir pour des pulvérisations grossières, mais on en fait rarement usage dans un laboratoire d'analyse. Quand on a affaire à une substance assez dure pour courir le risque, en la brisant, d'endommager le mortier, il vaut mieux la concasser sur une enclume après l'avoir enveloppée avec du papier. Si la matière est précieuse, on emploie avec avantage le mortier d'Aleich, dont la description se trouve dans le premier volume de cet ouvrage (*Anal. qual.*, 47, p. 53).

La meilleure manière de nettoyer les mortiers consiste à les frotter avec de la pierre ponce et de l'eau. Berzelius recommande d'avoir en réserve un morceau de pierre ponce qui ne serve qu'à cet usage; il prend peu à peu la forme de la concavité du mortier, ce qui facilite beaucoup le nettoyage.

Pour pulvériser un corps, il faut toujours commencer par le concasser plus ou moins grossièrement; dans ce but, on frappe sur les fragments perpendiculairement et avec une certaine légèreté. On obtient ensuite une poudre très-fine

en dirigeant le pilon un peu obliquement et triturant la matière de façon à ne pas frapper au centre, mais sur les côtés du mortier. Lorsqu'on veut avoir une poudre très-fine, il faut n'opérer que sur de petites quantités à la fois, de manière à n'avoir, au fond du mortier, qu'une couche mince et uniforme dont tous les grains grossiers puissent facilement être écrasés par le pilon. Il est quelquefois avantageux de chauffer au rouge la substance à pulvériser, et de la plonger alors dans l'eau froide; plusieurs silicates, le quartz, etc., acquièrent par là une très-grande fragilité et la faculté de se diviser facilement.

On juge de la ténuité d'une poudre par sa couleur, qui est d'autant plus affaiblie que la poussière est plus fine, par la lenteur avec laquelle elle gagne le fond du mortier, enfin, par la propriété de s'agglomérer, comme le ferait une poudre légèrement humectée, et de conserver facilement la forme qu'on lui donne en la remuant avec une spatule. Ce sont autant d'indices d'une grande division.

Les alliages qui sont trop malléables pour être pulvérisés sont divisés à l'aide de la lime. Lorsque ce moyen ne peut être employé, il faut les laminer, ou les étirer à la filière; par là, on favorise l'action chimique, à cause de l'extension que l'on parvient à donner à leur surface.

33. Tamisage. — Les particules d'un corps réduit en poudre, même très-fine, sont loin d'avoir une grosseur égale, et la différence qui existe entre elles est souvent évidente. L'opération ordinaire du tamisage est très-commode pour assortir les particules suivant leur grosseur, et séparer les parties grossières que l'on pulvérise de nouveau. Il est utile d'avoir deux ou trois petits tamis de soie destinés à cet usage.

Après chaque opération, il faut les nettoyer, avec une brosse, ou sous un filet d'eau.

34. Porphyrisation et lévigation. — Les silicates, et en général tous les corps destinés à l'attaque par les fondants, doivent être réduits en poudres impalpables. Dans ce cas, le degré de ténuité que peut donner la trituration ordinaire ne suffit plus, il faut encore broyer la poudre obtenue avec de l'eau, dans le mortier d'agate, ou sur une plaque de porphyre avec une molette. Cette trituration doit être continuée jusqu'à ce qu'on n'entende plus de bruit en broyant, et que le pilon paraisse se mouvoir dans la matière humide comme dans de l'huile. A l'aide de la fiole à jet, ou avec une pipette, on détache alors la masse broyée et on la recueille dans un verre, où on la délaye dans une quantité d'eau suffisante pour la réduire en un liquide peu épais. On abandonne ce liquide au repos pendant une minute environ, puis on décante, avec précaution, le liquide trouble dans un autre verre, de manière à n'entraîner aucune portion du précipité qui s'est formé. Ce précipité, composé des particules les plus grossières, doit être broyé une seconde fois, et traité de la même manière par l'eau. La poudre qui est en suspension dans le liquide trouble, ne se dépose qu'au bout de plusieurs heures. On décante alors la liqueur limpide, et on fait sécher le résidu. La poudre ainsi obtenue est au plus haut degré de ténuité qu'il soit possible d'atteindre (1).

(1) Quand la substance proposée est homogène, on peut, sans inconvénient, soumettre à l'analyse les premières portions fournies par la lévigation, aussitôt que la quantité en est suffisante. Mais il n'en est plus ainsi lorsque la substance est composée de matières hétérogènes d'une

V

DESSICCATION DES CORPS.

35. Beaucoup de corps jouissent de la propriété de condenser de la vapeur d'eau à leur surface. La quantité d'eau ainsi absorbée n'est pas toujours la même, elle varie selon l'état hygrométrique de l'atmosphère et selon le degré de division des corps. Toutes choses égales d'ailleurs, la quantité d'eau condensée est d'autant plus grande que le corps est en poudre plus fine. Pour que les résultats d'une analyse soient comparables, il est nécessaire de commencer par dessécher la substance afin de la débarrasser de cette eau accidentelle.

Il est superflu de faire observer qu'il n'est question ici que de l'eau hygroscopique, et non pas de l'eau de cristallisation que contiennent un grand nombre de corps. Celle-ci est toujours en proportion définie et fait partie de leur constitution.

Tous les corps ne se dessèchent pas avec une égale facilité; il en est qui retiennent l'eau avec beaucoup de force et exigent une température élevée, tandis que d'autres l'abandonnent à la température ordinaire dans une atmosphère sèche. Quand les corps sont très-humides, on commence par les presser à plusieurs reprises entre des doubles de papier buvard, jusqu'à ce que le papier ne soit plus mouillé. Quelquefois il faut se borner à ce mode de dessiccation, surtout quand on a affaire à des substances qui

dureté inégale. Dans ce cas, il est indispensable de soumettre à la lévigation toute la masse porphyrisée et de réunir toutes les portions.

perdent très-facilement leur eau de cristallisation ou d'autres principes volatils.

36. **Dessiccation à la température ordinaire.** — Ce mode de dessiccation convient dans un très-grand nombre de cas; il consiste à abandonner pendant quelques heures la substance dans un espace clos en présence d'acide sulfurique concentré. L'appareil dont on se sert le plus fréquemment est représenté dans l'appareil ci-

contre : *a* est une large plaque en verre dépoli (fig. 16), sur laquelle s'appliquent exactement les bords, usés à l'émeri et enduits de suif, de la



Fig. 16.

cloche *b*; *c* est un vase rempli d'acide sulfurique concentré et portant un petit triangle métallique *e* sur lequel on place la capsule *d* contenant la matière à dessécher.

On peut également bien se servir de l'appareil indiqué dans la figure 17. Il consiste en un large vase à précipités *a*, dont les bords sont usés à l'émeri, et qui est rempli au quart, ou au tiers, d'acide sulfurique concentré. Ce vase se ferme à l'aide d'un disque en verre dépoli *b*, percé au centre d'une ouverture circulaire dans laquelle s'engage le bouchon *d*.

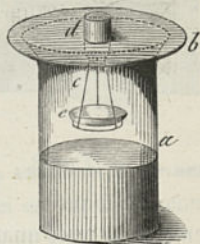


Fig. 17.

Une espèce de nacelle *c* en fil métallique, fixée au bouchon, est destinée à supporter la capsule *e* dans laquelle se trouve

la matière à dessécher. On graisse légèrement les bords du vase avant d'y appliquer le couvercle.

La dessiccation est complète quand le poids du corps reste constant.

On hâte beaucoup la dessiccation d'une substance en présence de l'acide sulfurique, en opérant dans le vide de la machine pneumatique. Il faut y avoir recours quand le contact de l'air altère la matière à dessécher.

37. Dessiccation à l'étuve. — Lorsque les moyens précédents sont insuffisants et que la substance à dessécher se décompose au rouge, on la chauffe au bain-marie ou dans une étuve portée à une température plus élevée.

38. Étuve de Gay-Lussac. — Cette étuve est d'un usage très-commode. Elle consiste en une boîte en cuivre à double fond sur cinq faces. La

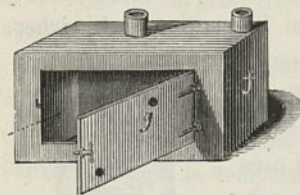


Fig. 18.

cavité *c* (fig. 18) n'a aucune communication avec la double enveloppe *de*; elle se ferme, en avant, par une porte percée de deux ouvertures *g, g* qui servent à renouveler l'air. L'espace vide, formé par les doubles parois de l'appareil, est

rempli aux trois quarts d'huile que l'on introduit par l'ouverture *a*. L'autre ouverture *b* traverse le double fond et met la cavité *e* en communication avec l'atmosphère. La température de l'étuve est indiquée par un thermomètre plongeant dans l'huile; on le fixe dans l'ouverture *a* avec

un bouchon qui ferme imparfaitement. On chauffe cette étuve en la plaçant sur un fourneau contenant quelques charbons incandescents; la température est très-facile à régler. Les substances à dessécher sont mises dans la cavité *c*, où on les laisse jusqu'à ce que leur poids ne diminue plus (1).

Lorsqu'on a intérêt à ne pas dépasser la température de 100 degrés pendant la dessiccation, on se sert d'une étuve semblable à la précédente, mais dans laquelle on remplace l'huile par de l'eau maintenue en ébullition. On

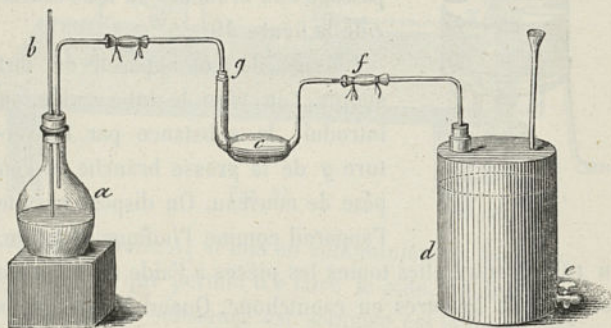


Fig. 19.

peut également faire usage de l'étuve de d'Arcet chauffée au moyen d'une lampe modérateur.

39. Dessiccation à chaud dans un courant d'air sec.

— Dans beaucoup de cas la dessiccation est rapide et com-

(1) Il ne faut pas oublier qu'une substance ne doit jamais être pesée chaude. Au sortir de l'étuve on la place sous une cloche en présence d'acide sulfurique concentré (appareils, fig. 16 et 17), et on ne la porte dans la balance qu'après complet refroidissement.

plète quand on fait passer un courant d'air sec sur la substance chauffée. L'appareil dont on se sert est représenté ci-dessous. Il se compose d'une fiole *a* (fig. 19), contenant de l'acide sulfurique concentré, d'un tube *c* dont les deux branches se relèvent à angle droit, et d'un aspirateur *d* rempli d'eau. Pour chauffer le tube *c*, on le fait plonger dans une solution de sel marin ou de chlorure de calcium portée à l'ébullition. Ce bain est contenu dans une boîte en métal dont le couvercle est percé de deux ouvertures *a* et *b* (fig. 20) qui donnent passage aux branches du tube courbé *c* de la figure 19.

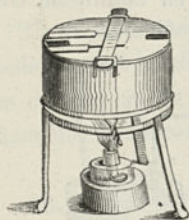


Fig. 20.

L'usage de cet appareil est fort simple : on pèse le tube *c* vide, on introduit la substance par l'ouverture *g* de la grosse branche, et l'on pèse de nouveau. On dispose ensuite l'appareil comme l'indique la figure, en reliant entre elles toutes les pièces à l'aide de tubes de verres et de ligatures en caoutchouc. Quand le bain dans lequel plonge le tube *c* est en ébullition, on ouvre le robinet *e* de l'aspirateur; l'eau, en s'écoulant, détermine un appel d'air qui pénètre dans la fiole *a* par le tube *b*, passe dans l'acide sulfurique et arrive sec sur la substance placée dans le tube *c*. On pèse plusieurs fois le tube *c* jusqu'à ce que son poids reste constant (1).

40. Dessiccation à chaud dans le vide. — Ce mode

(1) On trouvera plus bas (71 bis) la description d'un appareil fort commode pour dessécher à chaud, dans un courant d'air sec, les précipités et en général toutes les substances.

de dessiccation, assez usité dans les laboratoires, consiste à chauffer la substance dans un petit tube *b* (fig. 21), fixé

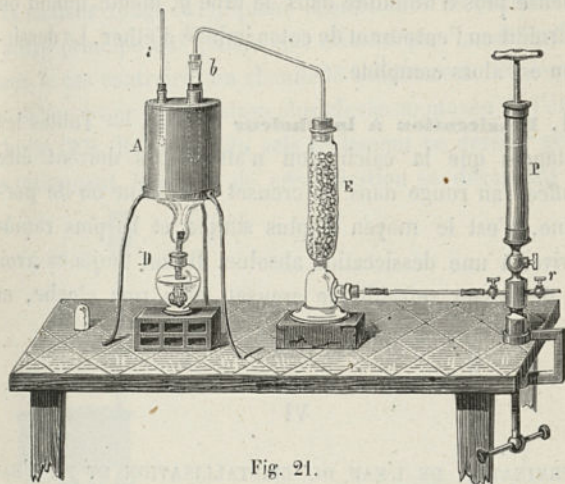


Fig. 21.

dans un bain d'huile A, et mis en communication avec une petite pompe P qui permet d'y faire le vide. La température à laquelle la substance est soumise est indiquée par un thermomètre *t* qui plonge également dans le bain. Une éprouvette tubulée E remplie de fragments de chlorure de calcium, communique avec le tube qui contient la substance, par l'intermédiaire d'un tube étroit *g* fixé en *b* au moyen d'un bon bouchon. L'appareil étant disposé comme l'indique la figure, on place une lampe à alcool D sous le bain et l'on attend que le thermomètre soit au degré voulu. On ferme alors le robinet *r*, et l'on fait fonctionner le piston de la pompe P. Au bout de quelques minutes on ouvre avec précaution ce robinet, de manière que l'air, rentrant lentement dans l'appareil, puisse se dessécher complète-

ment dans l'éprouvette E, puis on fait de nouveau le vide. Cette opération est à recommencer jusqu'à ce qu'il ne se condense plus d'humidité dans le tube *g*, même quand on le refroidit en l'entourant de coton imbibé d'éther. La dessiccation est alors complète.

41. Dessiccation à la chaleur rouge. — Toutes les substances que la calcination n'altère pas doivent être chauffées au rouge dans un creuset de platine ou de porcelaine. C'est le moyen le plus simple et le plus rapide d'arriver à une dessiccation absolue. Il faut toujours avoir soin de laisser refroidir le creuset sous une cloche, en présence d'acide sulfurique concentré.

VI

DÉTERMINATION DE L'EAU DE CRISTALLISATION ET DE L'EAU DE COMBINAISON DES CORPS.

42. L'eau entre dans la composition de beaucoup de corps. Lorsque les essais préliminaires ont démontré que la substance proposée est hydratée, il faut doser rigoureusement l'eau qu'elle contient, et, en général, c'est par cette détermination que l'on commence l'analyse. Elle s'effectue, suivant les cas, par la perte de poids qu'éprouve la substance quand on la chauffe, ou directement, en recueillant et pesant l'eau éliminée.

43. Dosage de l'eau par perte. — C'est le mode de dosage le plus fréquemment employé. On suit la même marche que s'il s'agissait de dessécher la substance à l'aide des procédés décrits plus haut (35 à 41). Il faut se guider à

cet égard d'après la nature du corps et la facilité plus ou moins grande avec laquelle il se déshydrate. On a recours à la chaleur rouge (41), quand la substance ne contient pas d'autre principe qui puisse être éliminé par la calcination. Dans le cas contraire, on chauffe la substance à 100 degrés, ou même à une température plus élevée au moyen de l'étuve à huile (37). Beaucoup de sels réclament ce dernier genre de traitement, leur eau de cristallisation se dégagant par

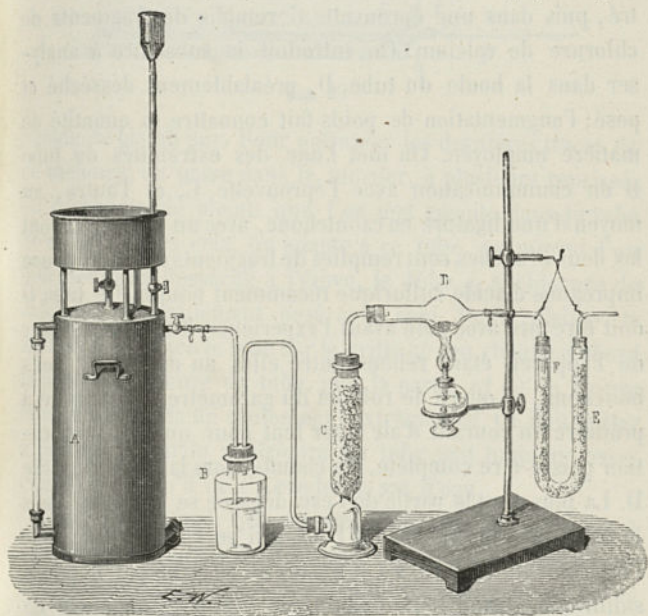


Fig. 22.

fractions à des températures différentes qu'il peut être utile de connaître.

44. **Dosage direct de l'eau.** — On a recours à cette mé-

thode quand la substance à analyser contient d'autres principes volatils qui se dégagent en même temps que l'eau. Il faut dans ce cas chauffer la substance de manière que l'eau dégagée puisse être condensée d'une manière complète. L'appareil représenté ci-dessus (fig. 22) permet de réaliser cette condition. A l'aide du gazomètre A on dégage de l'air, que l'on dessèche complètement en le faisant passer d'abord dans un flacon B contenant de l'acide sulfurique concentré, puis dans une éprouvette C remplie de fragments de chlorure de calcium. On introduit la substance à analyser dans la boule du tube D, préalablement desséché et pesé; l'augmentation de poids fait connaître la quantité de matière employée. On met l'une des extrémités du tube D en communication avec l'éprouvette C, et l'autre, au moyen d'une ligature en caoutchouc, avec un tube en U dont les deux branches sont remplies de fragments de pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique récemment bouilli. Ce tube D doit être taré avec soin avant l'expérience. Toutes les pièces de l'appareil étant reliées entre elles au moyen de bons bouchons, on ouvre le robinet du gazomètre de manière à produire un courant d'air assez lent pour que sa dessiccation puisse être complète. On chauffe alors la boule du tube D. La plus grande partie de l'eau dégagée se condense dans le petit tube fermé par un bout, qui se trouve en F, dans l'intérieur du tube en U; le reste est absorbé par la ponce sulfurique. Quand toute l'eau a été expulsée, on cesse de chauffer et l'on fait encore passer pendant quelques instants de l'air sur la substance. Après le refroidissement, on démonte l'appareil, et on pèse le tube E; l'augmentation du poids de ce tube représente l'eau contenue dans la substance.

45. Voici un autre procédé qui donne également de bons résultats ; il consiste à entraîner l'eau dégagée de la substance au moyen d'un courant d'acide carbonique produit par la calcination du carbonate de plomb. Dans ce but on mélange intimement, dans un mortier, une quantité pesée de la substance proposée avec du carbonate de plomb parfaitement sec (1). On introduit ce mélange dans un tube en verre vert fermé par un bout, et contenant déjà, de *c* en *d* (fig. 23), du car-

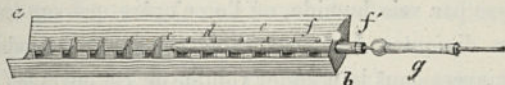


Fig. 23.

bonate de plomb pur. Pour entraîner les dernières traces de ce mélange, on passe dans le mortier, à plusieurs reprises, du carbonate de plomb que l'on met ensuite dans le tube de *e* en *f*. Après cela, on adapte à ce tube, au moyen d'un bon bouchon desséché à l'étuve, le tube *g*, à chlorure de calcium, préalablement pesé avec soin. Pour calciner le mélange, on place le tube sur la grille *ab* ; on chauffe d'abord la partie antérieure du tube, puis la partie *ed* où se trouve la matière, et à la fin seulement l'extrémité *cd*. On doit veiller à ce que la partie antérieure du tube soit toujours assez chaude pour qu'il ne s'y condense pas d'eau.

Il est à remarquer que ces procédés de dosage ne peuvent être employés lorsqu'il se dégage avec l'eau une substance susceptible d'être retenue par l'acide sulfurique ou par le chlorure de calcium. On peut quelquefois, en présence de l'ammoniaque, par exemple, fixer l'eau dans un tube rem-

(1) On chauffe le carbonate de plomb jusqu'à ce qu'il commence à se décomposer, et on le conserve pour l'usage dans des flacons bien bouchés.

pli de fragments de potasse fondue, mais ordinairement on la détermine, dans ces cas, par différence.

VII

DISSOLUTION.

- 46. Cette opération se présente à chaque instant dans l'analyse par voie humide, où l'on n'opère que sur des substances dissoutes. Les généralités relatives à ce sujet que l'on trouvera dans le premier volume de cet ouvrage (*Anal. qual.*, 64, p. 67) suffiront pour guider l'opérateur dans le choix et l'emploi des divers dissolvants. Nous n'indiquerons ici que les précautions particulières nécessitées par les déterminations quantitatives.

Suivant les cas, les dissolutions s'effectuent dans des vases à précipités, dans des capsules, ou dans des fioles et des matras. En général, on doit éviter l'emploi des vases ouverts toutes les fois que la substance exige pour se dissoudre le concours de la chaleur. Les capsules et les vases à précipités doivent être munis d'un bec, afin qu'on puisse facilement décanter les liquides sans s'exposer à en perdre. Quant aux ballons, il faut les choisir d'une épaisseur convenable: trop épais, ils seraient sujets à se rompre lorsqu'on les exposerait au feu; trop minces, ils seraient fragiles et pourraient céder sous le poids du liquide. Les ballons et les fioles à fond plat, dont le col a été coupé au-dessus de l'anneau et usé sur la meule, sont d'un usage très-commode.

Il n'est pas toujours nécessaire d'avoir immédiatement recours à un agent qui dissolve la substance en totalité.

Fréquemment, au contraire, on peut simplifier l'analyse en épuisant successivement l'action des divers dissolvants. Par là on effectue souvent des séparations très-nettes. Rien ne serait plus simple, par exemple, que d'analyser, avec le seul secours des dissolvants, un mélange contenant du nitrate de potasse, du carbonate de chaux et du sulfate de baryte : il suffirait de le traiter d'abord par l'eau pour dissoudre le nitrate de potasse, puis par l'acide chlorhydrique dilué, qui dissoudrait le carbonate de chaux et laisserait le sulfate de baryte pour résidu.

C'est à un traitement de ce genre qu'on soumet les cendres; on les épuise par l'eau, et l'on analyse ensuite séparément la portion dissoute et le résidu insoluble.

Il y a bien des précautions à prendre lorsqu'on fait une dissolution en vue d'une détermination quantitative. Comme la matière sur laquelle on opère est pesée, il importe d'abord de n'en rien perdre en l'introduisant dans le vase où elle doit être dissoute. Si l'on se sert d'une fiole ou d'un matras, il faut employer un petit entonnoir, dans lequel on passe ensuite de l'eau distillée pour entraîner les dernières portions de matière qui y adhèrent.

Quand on dissout un corps à froid, il est souvent nécessaire d'agiter le liquide; on se sert dans ce but de baguettes de verre plein (agitateurs), dont les extrémités ont été arrondies à la lampe d'émailleur. Mais, en général, il faut avoir recours à la chaleur pour favoriser l'action du dissolvant. Dans ce but, on chauffe le vase à feu nu, au bain de sable ou au bain-marie. Ce dernier moyen est à préférer toutes les fois que la matière indissoute peut se réunir en poudre fine au fond du vase, et occasionner par là des soubresauts violents, même avant que le liquide entre en ébul-

lition. Le bain-marie à employer dans ce but est une simple chaudière en cuivre contenant de l'eau que l'on maintient en ébullition, et que l'on remplace à mesure qu'elle s'évapore. A l'aide de supports, on fixe les fioles et les matras qu'on veut chauffer, en ayant soin que ces vases ne touchent pas le fond du bain. Cependant les bains de sable sont d'un usage si commode qu'on les emploie très-souvent ; d'ailleurs, avec un peu d'attention, il est facile de maintenir le sable à une température convenable et de chauffer avec beaucoup de régularité.

Le chauffage direct, sans l'intermédiaire de l'eau ou du sable, a presque toujours des inconvénients ; quelquefois on y a recours, pour gagner du temps, lorsque les bains ne sont pas chauffés à l'avance. Dans ce cas, il faut, pour éviter la rupture des vases en verre, les essuyer à l'extérieur s'ils sont humides, et ne les exposer que graduellement à la chaleur de la lampe ou du fourneau.

Dans toutes les recherches analytiques on doit éviter de faire bouillir les liquides, car l'ébullition, quelque modérée qu'elle soit, produit inévitablement des projections qui occasionnent des pertes. Lorsque les dissolutions s'effectuent avec effervescence à la faveur d'un acide, il ne faut ajouter l'acide que peu à peu et chauffer avec beaucoup de précaution. Dans des cas semblables, l'opération doit être faite dans des fioles et des ballons d'une assez grande capacité, afin que le courant de gaz ne soit pas trop rapide ; il est en outre nécessaire d'incliner ces vases sous un angle d'environ 45 degrés, afin que les gouttes, au lieu de sortir par le col, aillent frapper contre les parois où elles seront retenues.

47. Le transvasement des dissolutions d'un vase dans un

autre se présente fréquemment dans les travaux d'analyse. Cette opération, bien que très-simple, veut cependant être faite avec certaines précautions pour empêcher, lorsqu'on relève le vase, qu'une petite quantité de liquide ne coule à l'extérieur, ce qui occasionnerait nécessairement une perte, et frapperait d'erreur un travail auquel on aurait déjà consacré beaucoup de temps.

On obvie à cet inconvénient en passant un peu de suif sur le bord extérieur du vase, et faisant couler le liquide le long d'une baguette de verre, comme le montre la figure 24.

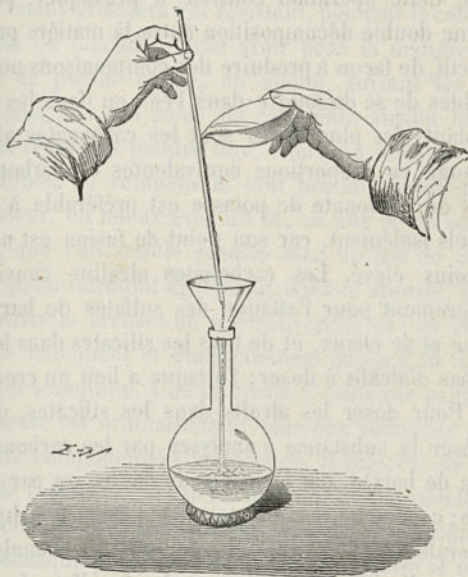


Fig. 24.

On lave ensuite, à plusieurs reprises, le vase et la baguette avec de l'eau distillée. Le transvasement se fait d'autant

mieux, que l'angle formé par la baguette avec la paroi latérale du vase d'où le liquide coule se rapproche davantage d'un angle droit.

VIII

ATTAQUE PAR LES FONDANTS.

48. Les substances qui résistent à tous les dissolvants nécessitent, pour être dissoutes, l'attaque préalable par les fondants. Cette opération consiste à provoquer, par voie sèche, une double décomposition entre la matière proposée et le réactif, de façon à produire des combinaisons nouvelles susceptibles de se dissoudre dans l'eau ou dans les acides. Les fondants les plus usités sont les carbonates alcalins; un mélange en proportions équivalentes de carbonate de soude et de carbonate de potasse est préférable à chacun de ces sels isolément, car son point de fusion est notablement moins élevé. Les carbonates alcalins conviennent particulièrement pour l'attaque des sulfates de baryte, de strontiane et de chaux, et de tous les silicates dans lesquels il n'y a pas d'alcalis à doser; l'attaque a lieu au creuset de platine. Pour doser les alcalis dans les silicates, on peut décomposer la substance à analyser par les carbonates de chaux ou de baryte, par l'hydrate de baryte ou par l'oxyde de plomb; cependant le traitement par l'acide fluorhydrique doit généralement être préféré (voir plus bas l'analyse des silicates par l'acide fluorhydrique). Le bisulfate de potasse n'est employé que pour l'attaque de quelques minéraux alumineux qui résistent à l'action de l'acide chlorhydrique.

On trouvera dans le volume consacré à l'analyse quali-

tative tout ce qui est relatif à l'emploi et à l'action des divers fondants (*Anal. qual.*, 86, p. 88 et suiv.). Pour compléter ces détails, nous avons à indiquer les précautions particulières qu'il faut apporter dans une opération destinée à des déterminations quantitatives.

La substance à analyser doit être réduite en poudre impalpable dans le mortier d'agate, et, si l'on veut être certain d'obtenir une décomposition complète, il est toujours nécessaire de soumettre à la lévigation la poudre ainsi obtenue (34). Sans cette précaution, il peut rester des grains plus ou moins grossiers qui résistent, pendant la calcination, à l'action du fondant. Après avoir pesé la matière dans le creuset de platine même, on ajoute, suivant les cas, de trois à cinq fois son poids de carbonate alcalin bien desséché et réduit en poudre fine. Alors on rend le mélange bien intime, en remuant le tout pendant longtemps avec un agitateur, ou mieux avec un fil, ou une petite spatule de platine, que l'on essuie ensuite avec un peu de carbonate alcalin qu'on introduit également dans le creuset. Cela fait, on recouvre le creuset de son couvercle, et l'on chauffe le mélange lentement et graduellement jusqu'à ce qu'il soit en fusion tranquille. Une calcination soutenue pendant une demi-heure est ordinairement plus que suffisante pour décomposer complètement la matière. Il importe de se tenir en garde contre une chaleur trop intense au début, car, si l'on détermine trop rapidement la fusion, le dégagement de gaz carbonique peut faire bouillonner la masse et occasionner des projections. Lorsque cet accident se produit, on est obligé de recommencer l'opération.

Quand on attaque au creuset d'argent, avec la potasse caustique, certaines substances qui résistent à l'action des

carbonates alcalins (les minéraux contenant de l'oxyde d'étain, par exemple), il faut chauffer avec beaucoup de précaution, car l'hydrate de potasse fond aisément et la volatilisation de l'eau donne lieu à un fort bouillonnement qui peut projeter au dehors une partie de la masse fondue. Pour se mettre à l'abri de cette cause d'erreur, on doit se servir d'un creuset profond, muni d'un couvercle bombé vers l'intérieur, et exécuter la calcination sur une lampe à alcool ou à gaz, dont la chaleur est toujours suffisante et facile à gouverner. Lorsque l'ébullition a cessé, il faut élever la température et la maintenir au rouge au moins pendant une heure.

Lorsqu'on juge l'attaque terminée, on laisse refroidir le creuset, puis on dissout la masse fondue dans l'eau (sulfates alcalino-terreux), ou dans de l'acide chlorhydrique étendu (silicates). La dissolution serait fort lente si on laissait la matière dans le creuset; pour la retirer, on renverse le creuset dans une capsule ou dans un vase à précipités, et on en comprime légèrement les parois, à plusieurs reprises, en ayant soin de ne pas dépasser la limite d'élasticité du métal. Ordinairement la masse ne tarde pas à tomber dans le vase, en se détachant d'une seule pièce. Le peu de matière qui reste encore adhérente au creuset doit être dissoute dans de l'acide chlorhydrique étendu que l'on verse ensuite sur la masse saline. Toutefois, la masse ne peut pas être enlevée du creuset quand l'attaque a été faite avec de la potasse caustique. Pour effectuer la dissolution, on verse alors sur la matière fondue dix à quinze fois son volume d'eau distillée, on couvre le vase avec un disque de verre, ou une capsule dont on tourne la convexité en dedans, et on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que

la décomposition soit complète. Quand toute effervescence a cessé, il faut exposer le vase à une douce chaleur, afin d'expulser complètement l'acide carbonique. Sans cette précaution, ce gaz produirait un bouillonnement pendant l'évaporation et donnerait lieu à des pertes. Il faut ensuite laver le couvercle avec soin et réunir les eaux de lavage à la liqueur. Lorsque l'attaque est parfaite, la masse fondue se dissout d'une manière complète et fournit une liqueur limpide qui ne tient quelquefois en suspension que de légers flocons de silice gélatineuse. Mais si, par suite d'une porphyrisation ou d'une lévigation imparfaites, l'opération a eu lieu sur une poudre trop grossière, la portion de la matière échappée à l'attaque se rassemble au fond du vase et produit, quand on la remue avec un agitateur, la même impression que du sable fin. Dans ce cas il ne faut pas hésiter à recommencer l'analyse sur une nouvelle portion de la substance que l'on aura préalablement pulvérisée avec plus de soin. On ne pourrait pas compter sur l'exactitude des résultats, si l'on recueillait la portion inattaquée et si l'on en défalquait le poids de celui de la substance soumise à l'attaque.

49. Les attaques au creuset de platine, avec les carbonates alcalins, nécessitent une chaleur très-intense, car l'action n'est complète que lorsque la matière est en fusion parfaite. On arrive facilement à ce résultat en chauffant le creuset dans un fourneau au moyen d'un bon feu de charbon. Cependant on a renoncé à ce mode d'opérer qui présente plusieurs inconvénients. Ainsi, comme le creuset serait promptement détérioré si on le mettait en contact avec des charbons incandescents, il est nécessaire de le ren-

fermer dans un creuset de terre réfractaire et de l'entourer de magnésie calcinée. Mais il est alors très-difficile de suivre l'opération et de régler la chaleur. Si l'on vient à découvrir le creuset, on est exposé à faire tomber dans la matière des cendres ou des fragments de charbon. La calcination sur des lampes n'offre aucun de ces inconvénients, seulement les lampes à alcool ne donnent que difficilement la chaleur nécessaire à la fusion de la masse, surtout si l'on opère sur une quantité un peu considérable de matière

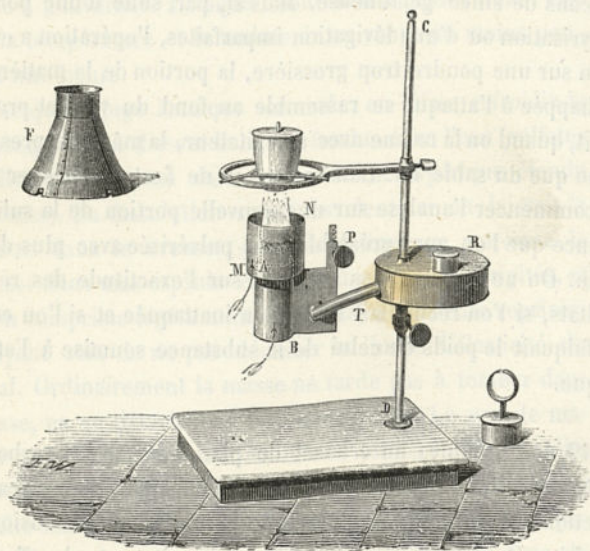


Fig. 25.

On trouvera ci-après la description des lampes les plus convenables pour ces sortes d'opérations.

50. **Lampes.** — *Lampes à double courant d'air.* — La

lampe le plus généralement employée est représentée ci-dessus (fig. 25). Elle se compose essentiellement d'un réservoir R, rempli d'alcool, qui communique au moyen d'un tube T avec la mèche de la lampe. Cette mèche est disposée dans une boîte annulaire AB où elle peut être élevée ou abaissée au moyen d'un bouton à crémaillère P; elle est entourée d'une cheminée MN que l'on peut enlever à volonté. Cette disposition permet à l'air d'arriver dans l'intérieur de la mèche en pénétrant par l'orifice que présente inférieurement la boîte AB et d'environner extérieurement la flamme en arrivant par la cheminée. Ce double courant d'air a pour effet d'activer considérablement la combustion et de donner par là une chaleur intense. La lampe peut se mouvoir le long d'une tige verticale CD à laquelle s'adaptent également des supports destinés à recevoir les creusets ou les capsules. Enfin, une seconde cheminée F, en tôle, peut se placer sur ces supports et recouvrir les creusets, qui se trouvent ainsi presque complètement enveloppés par la flamme.

51. *Lampe à double courant d'air et à niveau constant.*

— Dans l'appareil décrit ci-dessus, le niveau de l'alcool dans le réservoir ne peut pas être plus élevé que la mèche. Or, comme ce niveau s'abaisse constamment à mesure que la combustion fait disparaître l'alcool, il en résulte que ce liquide n'arrive pas avec une égale activité dans la mèche selon que le réservoir est plus ou moins plein. On obvie à cet inconvénient au moyen de la disposition suivante, qui présente d'ailleurs d'autres avantages.

Le réservoir est remplacé par un flacon A (fig. 26) à trois tubulures, dont l'une, inférieure, M, est destinée à le mettre

en communication avec la mèche. La tubulure H, fermée par un bouchon de liège, sert à introduire l'alcool. Enfin,

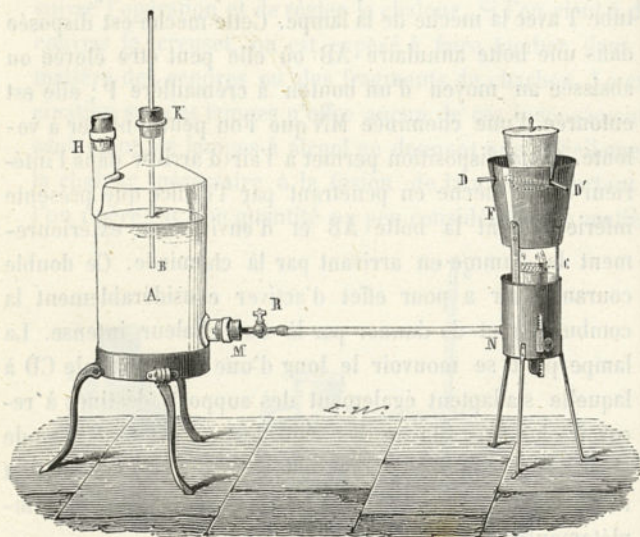


Fig. 26.

l'ouverture K reçoit un bouchon traversé par un tube ouvert aux deux bouts : ce tube plonge dans le liquide de manière que son extrémité inférieure B se trouve à la même hauteur que la mèche C. Celle-ci est d'ailleurs disposée dans une boîte annulaire semblable à celle de la lampe précédente et communique avec le réservoir par le tube MN. Ce tube est muni d'un robinet R qui sert à établir ou à intercepter la communication, et permet en outre de régler à volonté l'arrivée de l'alcool. Le réservoir de cette lampe, qui n'est autre chose qu'un vase de Mariotte, a l'avantage de donner une grande régularité à la combustion. Au-dessus de la

mèche s'adapte une cheminée F, présentant supérieurement des fentes verticales, dans lesquelles s'engage le triangle destiné à supporter les creusets.

Cette lampe est susceptible de donner une chaleur intense. Mais on peut encore en augmenter considérablement l'effet en portant dans la flamme le vent du soufflet d'une lampe d'émailleur. Dans ce but, on introduit dans le tube intérieur de la lampe un chalumeau muni d'une ouverture de 2 à 3 millimètres de diamètre et communiquant avec le soufflet. On obtient une chaleur plus intense encore en employant un bec de chalumeau percé de cinq ouvertures très-fines qui divisent le courant d'air projeté dans la flamme.

La flamme doit être entourée d'une cheminée en cuivre, très-courte, et sous laquelle l'accès de l'air soit très-facile entre son bord inférieur et la mèche. Il convient que la mèche soit assez épaisse et qu'elle soit élevée au moins d'un centimètre. Comme combustible, on peut substituer à l'alcool ordinaire de l'alcool à 92 centimètres saturé d'essence de térébenthine; ce mélange, qui est connu dans le commerce sous le nom de gazogène liquide, est très-économique et donne beaucoup de chaleur. A l'aide de cette disposition, il est facile de porter un creuset de platine au rouge vif et d'y réduire en fusion parfaite les mélanges de silicates avec quatre à six fois leur poids de carbonate de potasse et de soude.

52. *Lampe-forge de M. Deville.* — Cette lampe, alimentée avec de l'essence de térébenthine, sert à la production de hautes températures que nécessitent certaines analyses, et qu'il est impossible d'obtenir avec les lampes décrites précédemment. Elle convient particulièrement

pour l'attaque des silicates par la chaux ou le carbonate de baryte.

L'appareil se compose d'un flacon à niveau constant A

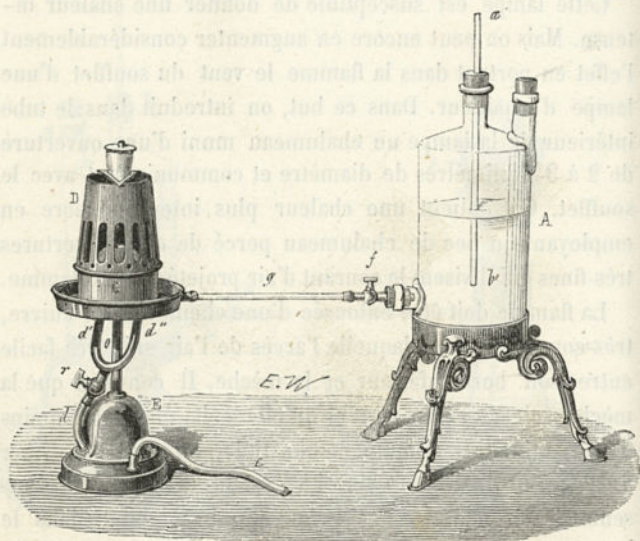


Fig. 27.

(fig. 27), semblable à celui de la lampe décrite ci-dessus (51); il communique par un tube *g* avec la lampe proprement dite C, communiquant elle-même, par les tubes *d' d''*, avec un appareil à distribution d'air E qui alimente en même temps le chalumeau *o*.

La lampe proprement dite (fig. 28), étant la pièce la plus compliquée de l'appareil, exige une description détaillée. L'espace annulaire CC est fermé de toutes parts : en haut et latéralement par une plaque épaisse de cuivre, en bas par une lame BB relevée extérieurement de manière à

former autour de la lampe un petit godet que l'on remplit d'eau. Cette lame est percée de trois trous, qui livrent passage aux deux tubes *d'* *d''* et *o*. Le tube *g* pénètre dans cette boîte dont la paroi intérieure, recourbée en forme de coupe allongée *ii*, est percée en *t* de huit trous de 3 à 4 millimètres de diamètre.

La lampe est surmontée d'une cupule libre *u* en cuivre, qui s'appuie sur une rainure ménagée dans la partie supérieure de la lampe, et qui est ouverte en haut pour donner issue à la flamme. Cette ouverture a 24 millimètres de diamètre. Enfin, une cheminée un peu conique *D*, de 75 millimètres de hauteur, s'ajuste sur le tout; elle est très-largement découpée à sa base par des ouvertures destinées à laisser passer une grande quantité d'air.

L'extrémité du chalumeau *o* porte un ajutage mobile percé d'un trou de 2 millimètres $\frac{1}{4}$; cette dimension convient pour le plus grand nombre des cas, mais on peut avoir plusieurs de ces ajutages percés de trous de diverses grandeurs. La distance verticale qui sépare l'ouverture du chalumeau des trous *t* doit être de 5 millimètres au moins.

Les tubes *d'*, *d''*, destinés à porter l'air au-dessus de la surface de l'essence de térébenthine dans la lampe, se réu-

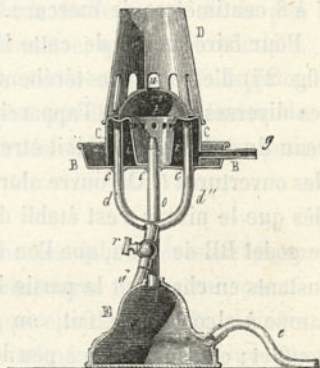


Fig. 28.

nissent en un seul tube *d*, qui est muni d'un robinet *r* et qui vient aboutir au réservoir E. Celui-ci communique avec un soufflet capable de lancer de l'air avec une pression de 7 à 8 centimètres de mercure.

Pour faire usage de cette lampe, on remplit le flacon A (fig. 27) d'essence de térébenthine, et, après avoir ajusté les diverses pièces de l'appareil, on établit avec soin le niveau du tube *ab*, qui doit être de 5 millimètres au-dessous des ouvertures *t*. On ouvre alors le robinet *f*, et on le ferme dès que le niveau s'est établi dans la lampe. On verse dans le godet BB de l'eau, que l'on fait bouillir pendant quelques instants en chauffant la partie inférieure *ccc* avec une petite lampe à alcool. Cela fait, on donne le vent au moyen du soufflet; on ouvre peu à peu le robinet *r*, et on approche en même temps des ouvertures *u* la flamme de la lampe à alcool. Si l'eau du godet a été maintenue assez longtemps en ébullition, la tension de l'essence devient assez forte pour que l'air, saturé de cette vapeur, s'enflamme et développe un jet de flamme rougeâtre et tranquille qui brûle sans flamber. Dans le cas où la vapeur d'essence ne s'enflammerait pas, il faudrait fermer le robinet *r* et continuer à faire bouillir l'eau. Le jet une fois enflammé, on augmente peu à peu l'ouverture du robinet *r*, et on fait varier la vitesse du vent fourni par le soufflet jusqu'à ce que, la lampe étant en pleine activité, on ait déterminé convenablement les conditions nécessaires à la production de la plus haute température possible. Quelques instants après avoir allumé la lampe, on ouvre le robinet *f*. Alors on n'a plus qu'à faire mouvoir la pédale du soufflet; la lampe continue à marcher, la chaleur qu'elle développe suffisant à l'échauffement de l'essence. Pour éteindre la lampe,

il suffit de fermer le robinet *r*, et ensuite le robinet *f*.

A l'aide de cette lampe, on peut porter un creuset de 10 à 15 centimètres cubes à peu près à la température d'un essai de fer. On y fondrait facilement le fil de platine d'un demi-millimètre de diamètre, qui sert de triangle, si l'on oubliait de le charger de son creuset. Les feldspaths, l'albite sont fondus et deviennent très-liquides ; l'émeraude elle-même fond dans les parties inférieures d'un petit creuset de platine.

53. *Appareils à gaz.* — Dans les laboratoires où le gaz de l'éclairage est employé comme source de chaleur, on effectue les attaques à l'aide d'appareils disposés de manière à ce que le gaz soit toujours intimement mélangé avec la quantité d'air atmosphérique nécessaire pour sa combustion complète.

Le plus simple de ces appareils est le brûleur représenté dans la figure 29. Il consiste en un tube de cuivre de 1^{cm} de diamètre et de 7^{cm} de longueur environ, relié par une partie conique à un autre tube de plus grand diamètre, qui est percé sur son pourtour de trois larges ouvertures, et présente une saillie à sa partie inférieure. Cette saillie supporte une virole qui glisse sur le tube à frottement doux et présente des ouvertures entièrement semblables.

Un tube de métal, ou de verre, effilé à son extrémité supérieure, est fixé au bas de cette espèce de cheminée, de

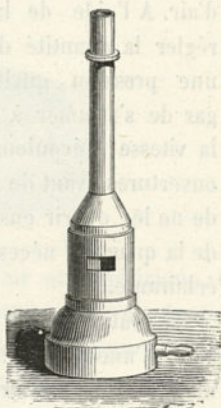


Fig. 29.

manière à en occuper l'axe et à se terminer un peu au-dessus des ouvertures qu'elle présente. L'extrémité inférieure de la lampe est engagée à frottement dur, ou à vis, dans une ouverture circulaire pratiquée dans le pied et communiquant avec un tube latéral par lequel le gaz pénètre dans l'appareil. La pression dans les tuyaux étant supérieure à la pression atmosphérique, le gaz sort du tube intérieur avec une vitesse dépendant de cet excès de pression, et par suite entraîne une certaine quantité de l'air qui remplit le tube dans lequel il est placé. Les ouvertures latérales permettant à l'air extérieur de remplacer l'air entraîné, il s'ensuit qu'un mélange d'air et de gaz s'écoule continuellement par l'extrémité supérieure de l'appareil. C'est ce mélange que l'on enflamme, et dont la combustion est d'autant plus complète qu'il contient une plus grande quantité d'air. A l'aide de la virole obturatrice il est facile de régler la quantité d'air nécessaire à la combustion sous une pression quelconque, et par suite d'empêcher le gaz de s'allumer à l'intérieur, quelque réduite que soit la vitesse d'écoulement. Il suffit, pour cela, de fermer les ouvertures avant de toucher le robinet du tube à gaz, et de ne les ouvrir ensuite, par la rotation de la virole, que de la quantité nécessaire pour que la flamme cesse d'être éclairante.

Le brûleur donne une quantité de chaleur comparable à celle d'une bonne lampe à alcool à double courant d'air, mais on peut obtenir des températures bien plus élevées à l'aide des appareils à courant d'air forcé; dans ceux-ci, l'air est projeté avec une vitesse considérable au milieu du gaz arrivant par une large ouverture. Les soufflets des lampes d'émailleur ou des forges portatives de laboratoire peuvent

très-bien être employés pour fournir l'air nécessaire à la marche de ces appareils; mais, quand on dispose d'une prise d'eau, il y a avantage à se servir d'une *trompe* de laboratoire, dont le vent, d'une extrême régularité, n'exige pas l'intervention de l'opérateur (1).

Parmi les appareils à courant d'air forcé, le suivant est un des plus répandus. Il consiste, comme le montre la figure 30, en un cylindre enveloppé d'une toile métallique,

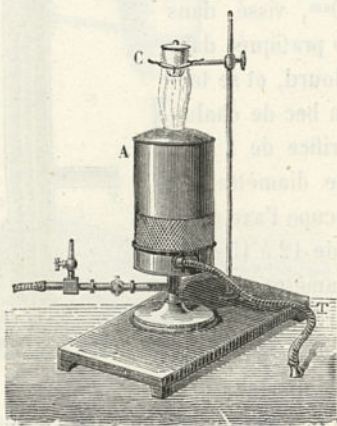


Fig. 30.

qui communique par le bas avec l'air atmosphérique. Ce cylindre est fermé à sa paroi supérieure par un diaphragme en toile métallique, au-dessus duquel s'adapte un couvercle en forme de cône très-aplati, qui est percé, en son centre, d'une ouverture circulaire. Un bec de chalumeau, commu-

(1) La trompe de laboratoire est fondée sur le principe des machines soufflantes employées dans les forges catalanes; elle n'en diffère que par la réduction de ses dimensions et par quelques dispositions particulières.

niquant avec une soufflerie, est placé dans un cylindre, traverse le diaphragme, et vient s'ouvrir au niveau de l'ouverture du couvercle.

Toutefois la lampe, représentée en coupe dans la figure 31, est d'une construction plus simple et donne des effets calorifiques supérieurs. Elle se compose d'un tube étroit verticale *aa*, d'une longueur d'environ 10^{cm}, vissé dans une cavité *bb* pratiquée dans un pied très-lourd, et se terminant par un bec de chalumeau d'un orifice de 1 à 2 millimètres de diamètre. Ce tube étroit occupe l'axe d'un autre tube *cc* de 12 à 15 millimètres de diamètre, dont la partie inférieure peut glisser, à frottement dur, dans un anneau *dd* fixé au pied; par là, il est facile de faire varier

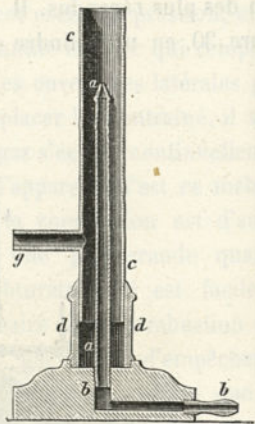


Fig. 31.

la distance des orifices supérieurs des deux tubes dont la position relative est loin d'être indifférente.

L'air, jaillissant avec force par le tube intérieur, entraîne avec lui le gaz, qui pénètre dans l'appareil par la tubulure latérale *g*, et se mélange intimement avec lui. Par la manœuvre des robinets à air et à gaz, on peut, non-seulement faire arriver ces deux fluides dans des proportions convenables pour obtenir la chaleur maximum, mais encore, en ne les ouvrant que peu à peu, modérer la flamme de manière à pouvoir chauffer graduellement et avec autant de ménage-

ment qu'on le désire. Un excès d'air étant une cause de refroidissement, on doit régler l'écoulement des deux gaz de manière qu'aucun des deux ne soit en excès, ce dont il est facile de juger par l'aspect de la flamme. La figure 32

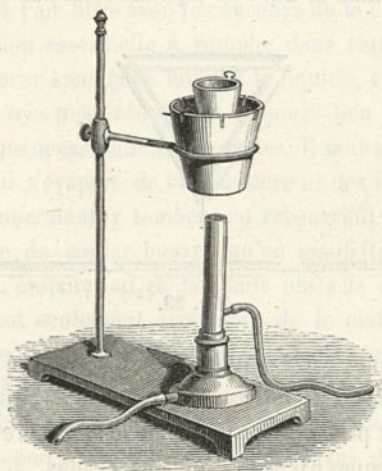


Fig. 32.

montre cette lampe avec l'appareil destiné à supporter le creuset et à le protéger contre le rayonnement.

54. Les triangles en platine sont d'un prix élevé, car ils doivent être assez forts pour ne pas s'affaisser sous le poids du creuset. On peut les remplacer avantageusement par des triangles, fort simples et d'un excellent usage, que l'on construit avec des morceaux de tuyaux de pipes. Dans ce but, on choisit des tuyaux d'un petit diamètre et aussi cylindriques que possible; après les avoir coupés à la longueur convenable, on use leurs extrémités sur un grès, de manière à les

tailler en biseau (d'un angle de 30°). Ensuite, on relie ensemble les trois bouts de tuyaux, en les enfilant sur un fil de fer recuit, que l'on recourbe de façon que les facettes du biseau s'appliquent exactement les unes contre les autres (fig. 33). Comme la terre de pipe est réfractaire aux tempé-

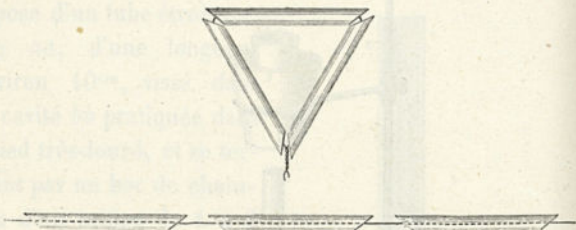


Fig. 33.

ratures les plus élevées et qu'elle n'absorbe que peu de chaleur, les triangles ainsi construits ne se déforment pas, et conviennent parfaitement pour supporter les creusets destinés aux attaques par les carbonates alcalins.

IX

ÉVAPORATION.

55. Dans presque toutes les analyses on a à évaporer des liquides, soit pour en isoler un corps et l'obtenir sous une forme propre à la pesée (sulfates et chlorures de potassium ou de sodium), soit pour concentrer les solutions très-étendues dans lesquelles les précipités à produire ne se rassembleraient que difficilement. L'évaporation d'un liquide peut être effectuée dans le vide de la machine pneu-

matique, ou dans un espace clos, en présence d'un corps avide d'eau, tel que l'acide sulfurique concentré. Les appareils à employer dans ce but ont été décrits précédemment à l'article Dessiccation (35). Mais ce procédé est peu usité, à cause du temps qu'il exige, et généralement on évapore les liquides à l'air libre avec le concours de la chaleur.

La condition essentielle à remplir dans cette opération, c'est d'évaporer sans faire bouillir le liquide, car une ébullition même très-modérée donne toujours lieu à de petites projections qui occasionnent des pertes. Il faut aussi garantir le liquide qui s'évapore de la poussière et des impuretés du foyer qui pourraient y tomber, en recouvrant les capsules d'une feuille de papier buvard qu'on assujettit autour de leur bord. L'évaporation se fait sans obstacle à travers ce papier; il faut seulement avoir soin de le maintenir avec une baguette de verre de manière à l'empêcher de tomber dans le liquide.

Les évaporations s'exécutent, suivant les cas, dans des capsules de porcelaine ou d'argent, et dans des capsules ou des creusets de platine. Les liquides que l'on chauffe dans des fioles ou dans des ballons ne s'évaporent qu'avec beaucoup de lenteur, parce que, dans ces conditions, les vapeurs ne peuvent pas être entraînées par un courant d'air à mesure qu'elles se forment. Cependant, lorsqu'on a affaire à des liquides qui donnent lieu à un dégagement de gaz par l'application de la chaleur, il faut, pour éviter des pertes, commencer par les chauffer dans des ballons inclinés jusqu'à ce que le gaz ait été complètement expulsé; on continue ensuite l'évaporation dans une capsule.

Les capsules de porcelaine sont d'un usage très-commode, elles résistent très-bien au feu, et conviennent toutes les

fois que l'on a à évaporer une quantité considérable de liquide. On a recours aux *capsules d'argent* pour l'évaporation des liqueurs qui contiennent un alcali caustique; par contre, il ne faut jamais y évaporer un liquide renfermant un acide libre.

Les vases en *platine* sont employés avec le plus grand avantage pour l'évaporation à siccité des liquides, surtout lorsque le résidu doit être pesé. On se met ainsi à l'abri des pertes inévitables qu'occasionnerait le transvasement du résidu, en le pesant dans le vase même où l'on a achevé de l'évaporer à sec. Il faut seulement éviter d'évaporer dans le platine des liquides qui contiennent de l'eau régale ou qui peuvent donner lieu à un dégagement de chlore ou de brome, car ces corps attaquant énergiquement le platine, détérioreraient le vase et introduiraient en outre un sel de platine dans le produit de l'analyse. Comme les capsules de platine destinées aux déterminations quantitatives sont de petite dimension, on commence l'évaporation dans une capsule de porcelaine et on ne transvase le liquide dans la capsule de platine que lorsqu'il a été suffisamment concentré. Afin de ne rien perdre en décantant, il faut observer les précautions indiquées précédemment (47), et avoir soin de laver à plusieurs reprises la capsule de porcelaine, jusqu'à ce qu'une goutte de l'eau de lavage, étant évaporée sur la lame de platine, n'y laisse plus de résidu.

56. Les fonds de ballon, et surtout les fonds de cornue, fournissent des capsules très-commodes et d'un excellent usage pour la concentration des liqueurs étendues. Ces vases conviennent surtout parce qu'on peut directement y précipiter le liquide concentré par l'évaporation, sans

qu'il soit nécessaire de le transvaser. On se les procure aisément dans les laboratoires, en coupant à une hauteur convenable le fond d'un ballon ou d'une cornue, au moyen d'un charbon incandescent. Dans ce but, lorsque le verre qu'il s'agit de couper n'a point de fêlure, on y pratique un trait à la lime, qui, par l'application du charbon, s'ouvre en une fissure qu'on peut ensuite conduire à volonté. Il est bon de marquer, par un trait à l'encre ou par une bande étroite de papier collée tout autour du vase, la route que la fissure doit suivre, afin de la mener en droite ligne. Après avoir détaché la capsule, on fond avec précaution le bord à la lampe d'émailleur, et on y pratique un bec en appuyant légèrement sur le verre ramolli l'arête d'une lime triangulaire.

57. Évaporation à feu nu. — On a souvent recours à ce mode d'évaporation, qui l'emporte en rapidité sur tous les autres. Il peut être employé sans inconvénient toutes les fois qu'il s'agit de concentrer une liqueur limpide; la seule précaution à observer, c'est de modérer le feu de manière à ce que le liquide que l'on évapore n'entre jamais en ébullition, mais soit toujours maintenu à une température qui ne dépasse pas 70 à 90 degrés centigrades. Ces sortes d'évaporations s'effectuent très-bien en chauffant les capsules sur une lampe ou sur un fourneau. Mais, dans ce dernier cas, il est indispensable de garantir le liquide des cendres et des poussières qui émanent du foyer, en recouvrant le vase avec une feuille de papier buvard (55).

Lorsqu'une solution doit être évaporée à feu nu jusqu'à siccité, il faut la remuer continuellement avec un agitateur ou une spatule de platine, surtout au moment où elle com-

mence à prendre une consistance sirupeuse. Sans cette précaution, le fond de la capsule se sèche, s'échauffe beaucoup, et quand il vient à se trouver en contact avec le liquide, des bulles de vapeur se forment brusquement et projettent avec violence la masse sèche située dans le voisinage. On doit d'ailleurs, autant que possible, éviter d'effectuer à feu nu des évaporations à siccité.

L'évaporation à feu nu nécessite des précautions particulières quand le liquide tient en suspension des matières solides qui tendent à se rassembler en poudre au fond du vase. Dans ce cas, si l'on chauffe comme à l'ordinaire, de bas en haut, les bulles de vapeur qui partent du fond de la capsule donnent lieu à des soubresauts violents qui souvent projettent au dehors une portion de liquide. Pour obvier à cet inconvénient, il faut soustraire la couche inférieure du liquide à l'action de la chaleur; on y parvient en



Fig. 34.

posant la capsule sur un tronc de cône en tôle (fig. 34) qu'on place sur la grille du fourneau et qu'on entoure de quelques charbons incandescents. L'évaporation est très-rapide, et comme le liquide n'est échauffé que latéralement, elle marche avec beaucoup de régularité. Il est bon d'avoir un certain nombre de ces troncs de cône de diverses dimensions suivant la grandeur des capsules et des fourneaux.

Ces sortes d'évaporations peuvent également se faire sur une lampe à alcool en ayant recours à l'expédient suivant proposé par Berzelius. On met le liquide à évaporer dans un creuset que l'on couche obliquement, et l'on dirige la flamme de la lampe de façon qu'elle n'agisse que sur la partie du creuset située au-dessus du précipité

(fig. 35). De cette manière l'évaporation a lieu avec beaucoup de facilité, et l'on n'a pas de projections à craindre, si l'on a soin de toujours maintenir la flamme un peu au-dessous, ou mieux, beaucoup au-dessus de la surface du liquide.

Ce mode d'évaporation doit encore être employé quand on a affaire à des solutions d'où la substance dissoute se sépare aisément sous la forme d'efflorescence. Il arrive souvent alors que le sel grimpe sur les parois du vase, même jusque sur le bord, et qu'il continue ensuite à s'effleurir sur la paroi externe.

Cet effet, qui a lieu surtout quand la liqueur contient des sels ammoniacaux, peut faire manquer totalement une analyse quantitative. Mais cet accident n'est pas à craindre si l'évaporation a lieu dans un creuset incliné, avec les précautions qui viennent d'être indiquées. En effet, dans ces conditions, le liquide s'évapore par la chaleur qui émane des parois supérieures du vase, d'où il résulte que la masse saline qui grimpe contre ses parois se dessèche complètement, et ferme le chemin à celle qui pourrait venir ensuite.

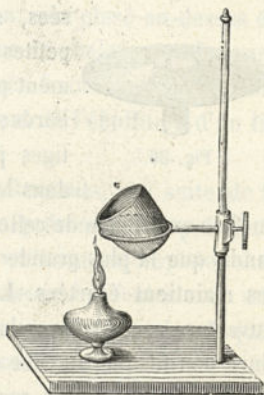


Fig. 35.

57 bis. Le chauffage aux gaz de l'éclairage, étant susceptible d'une extrême régularité, convient très-bien pour faire toutes les évaporations que nécessitent les travaux d'analyse. Dans ce but, il suffit de placer sur le brûleur ordinaire,

décrit précédemment (p. 80, fig. 29), un disque dont la construction est très-simple (fig. 36) : deux lames circulaires en cuivre, de même diamètre et légèrement repous-



Fig. 36.

sées, sont réunies au moyen de trois petites tiges métalliques symétriquement placées à quelques centimètres des bords; les extrémités amincies de ces tiges pénètrent dans des trous percés dans les lames, et, une fois rivés sur la surface extérieure de celles-ci, les empêchent de s'éloigner, tandis que la plus grande épaisseur de leur partie moyenne les maintient écartées. Le disque inférieur présente une ouverture centrale dans laquelle est maintenu par une soudure peu fusible un tube de 3^{cm} de longueur et d'un diamètre tel qu'il puisse recevoir le tube des lampes; l'extrémité supérieure de ce tube étant légèrement bordée, la lampe ne peut pénétrer jusque dans l'intervalle compris entre les deux lames. Quant au disque supérieur, il présente une série de fentes disposées symétriquement, allant de la circonférence vers le centre, et d'une longueur un peu supérieure au tiers du rayon. Ces fentes, dont le nombre est proportionné à la dimension des disques, doivent avoir, ainsi que l'intervalle circulaire compris entre les bords des deux lames, une largeur de 1 à 2^{mm}.

Si la lampe sur laquelle on place ces disques est dans de bonnes conditions, la combustion est complète, les fentes étant assez larges pour n'apporter aucun obstacle au tirage. La flamme est égale et continue sur la circonférence des disques et se prolonge suivant les fentes rayonnantes; elle peut, du reste, être réduite à une ténuité extrême, sans devenir discontinue, et s'éteint sans bruit. Il résulte de la

forme de la flamme que la quantité de chaleur va en augmentant du centre, où elle n'est due qu'au rayonnement du métal échauffé, jusqu'à la circonférence, où elle est maximum. La partie centrale d'un vase placé au-dessus de la lampe recevra, par suite, moins de chaleur que les parties excentriques, circonstance très-favorable à la marche régulière de l'évaporation et surtout de l'ébullition d'un liquide.

Lorsqu'on a à craindre des soubresauts, par suite de la grande densité du liquide ou de la présence d'un précipité, la partie centrale des vases recevrait encore trop de chaleur; aussi, dans ce cas, faut-il couvrir les fentes avec une lame circulaire métallique, ou mieux, employer des disques ne présentant que l'ouverture circulaire comprise entre les deux lames qui la forment.

58. Évaporation au bain de sable. — L'évaporation d'une masse considérable de liquide exigeant toujours beaucoup de temps, il est avantageux de l'effectuer sur un bain de sable, que l'on peut facilement maintenir, sans trop de surveillance, à une température à peu près constante. Il est très-commode d'avoir, dans un laboratoire d'analyse, un grand bain de sable, chauffé au bois ou à la houille, et surmonté d'une cage vitrée qui communique par le haut avec la cheminée du fourneau. A l'aide de cette disposition l'évaporation est très-rapide, par la raison que les vapeurs sont entraînées à mesure qu'elles se forment et que l'air se renouvelle constamment à la surface du liquide. Elle dispense, en outre, de couvrir les capsules avec du papier buvard, les liquides à évaporer étant suffisamment protégés de la poussière par la cage vitrée. A défaut

d'un bain de sable de ce genre, on se sert de celui représenté dans la figure ci-contre, dont Berzelius recommande l'usage. ADEB (fig. 37) est un fourneau en tôle, de forme ronde et garni d'argile en dedans, qui, à partir de DE, où se trouve la grille, s'élargit vers le haut. Il s'y adapte un bassin en fer profond de 5 à 6 centimètres sur 50 centimètres environ de diamètre, qui est plein de sable. Pour les petites distillations, ce bassin offre en C une excavation de 8

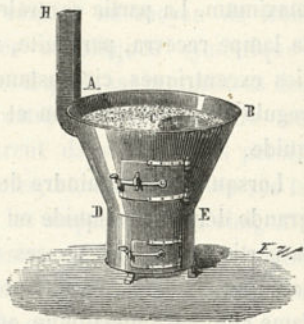


Fig. 37.

à 10 centimètres de profondeur sur une largeur de 15 à 20 centimètres. Du côté postérieur du fourneau, part, immédiatement au-dessous du bassin, un tuyau plat H (sa coupe transversale est un rectangle dont les côtés ont 4 et 8 centimètres), qui s'élève d'un mètre au-dessus du fourneau, et sert au dégagement de la fumée. Le foyer et le cendrier sont garnis de portes qui ferment bien, et il a été ménagé dans celle du cendrier une petite soupape, susceptible d'être close, au moyen de laquelle on peut régler à volonté le courant d'air ou la force du feu. Si l'on a besoin d'une chaleur faible et prolongée, on met de gros charbon plus petit, et on laisse les portes ouvertes. On peut d'ailleurs, suivant l'emplacement dont on dispose, modifier de bien des manières la construction des bains de sable. Ainsi, pour beaucoup d'évaporations, il suffit d'avoir une bassine en tôle, pleine de sable, qui s'adapte exactement sur l'ou-

verture supérieure d'un fourneau; quelques trous, pratiqués dans la paroi du fourneau, un peu au-dessous du rebord de la bassine, servent à établir un tirage convenable.

Le sable destiné à cet usage doit être homogène et parfaitement sec. Il convient d'employer du sable de rivière, que l'on débarrasse de l'argile et de la poussière qu'il contient en le secouant dans un tamis très-fin; on en sépare ensuite les pierres et les grumeaux en le passant à un tamis plus grossier. Le sable ainsi préparé ne s'attache pas aux vases avec lesquels on le met en contact, en sorte qu'on n'est pas exposé, lorsqu'on enlève une capsule, à en faire tomber dans celles qui se trouvent à côté.

59. **Évaporation au bain-marie.** — Une solution aqueuse chauffée au bain-marie ne peut jamais entrer en ébullition, à cause du refroidissement qu'elle éprouve de la part de l'air ambiant. Aussi a-t-on souvent recours à ce mode d'évaporation qui n'expose à aucune perte et n'exige pour ainsi dire pas de surveillance ni aucun soin particulier. Le bain-marie qui convient le mieux pour cet usage consiste en une chaudière de cuivre, semblable à la cucurbite d'un alambic, qui s'adapte parfaitement sur un fourneau. Ce vase étant rempli à moitié d'eau maintenue en ébullition, on y pose, en guise de couvercle, la capsule qui contient le liquide à évaporer. Pour les petites capsules, on a une collection de disques en cuivre, du même diamètre que la chaudière, qui sont percés au milieu d'une ouverture ronde plus ou moins grande. L'évaporation se fait très-rapidement, si l'on a soin de faire continuellement bouillir l'eau de la chaudière.

60. **Dessiccation et pesée du résidu d'une évapora-**



tion à siccité. — Lorsqu'un liquide est évaporé en vue du dosage de la substance fixe qu'il tient en dissolution, l'évaporation peut être commencée, avec les précautions indiquées plus haut, à feu nu ou au bain de sable ; mais elle doit toujours être achevée au bain-marie dans le vase même où le résidu sera pesé. Dans ce but, on se sert de petites capsules de platine, tarées avec soin ; on les préfère à celles de porcelaine, non-seulement à cause de leur légèreté, mais surtout parce qu'on peut y chauffer les résidus au rouge quand cela est nécessaire. Si la quantité de liquide à évaporer est considérable, on commence par le concentrer dans une capsule de porcelaine, et on ne le transvase dans la capsule de platine que lorsque son volume est suffisamment réduit (47, 55).

Après avoir poussé, au bain-marie, l'évaporation à siccité aussi loin que possible, on achève la dessiccation en plaçant la capsule sur le bain de sable ou dans l'étuve à huile (38), en la maintenant pendant longtemps à une température comprise entre 100 et 120 degrés, jusqu'à ce que le poids du résidu n'éprouve plus de variation. Ce mode de dessiccation est le seul auquel on puisse avoir recours quand le résidu est formé d'un sel ammoniacal ou d'une matière organique. Quant aux substances minérales qui résistent à la chaleur rouge sans se décomposer ni se volatiliser, la manière la plus sûre de les dessécher complètement, c'est de les calciner sur la flamme de la lampe à alcool. Il faut avoir soin, pour prévenir les projections, de ménager la chaleur tant qu'il se dégage de l'eau. Si l'on a affaire à un sel qui décrépité par la calcination, comme le chlorure de sodium, on ne doit l'exposer à l'action directe de la flamme qu'après l'avoir abandonné pendant quelques heures sur le bain de

sable, ou dans l'étuve, à une température un peu supérieure à 100 degrés. Dans tous les cas, avant de peser le résidu, il est nécessaire d'attendre que la capsule soit complètement refroidie. Lorsque la substance est susceptible d'attirer de l'humidité, on couvre la capsule avec un verre de montre ou une feuille de platine, et on la laisse refroidir sous une cloche en présence d'acide sulfurique concentré (36). On en détermine ensuite le poids, le plus rapidement possible, en la maintenant toujours couverte.

X

PRÉCIPITATION ET TRAITEMENT DES PRÉCIPITÉS.

61. La plupart des méthodes de séparation et de dosage de la voie humide sont fondées sur les précipitations que l'on provoque par double décomposition, de manière à engager, au sein d'une dissolution, la substance à doser dans une combinaison insoluble. L'exactitude des déterminations quantitatives dépend nécessairement de l'insolubilité plus ou moins parfaite des précipités. C'est pour ce motif que l'on modifie, dans certains cas, le milieu dans lequel ils doivent prendre naissance : on ajoute, par exemple, de l'alcool à la solution, quand on doit en précipiter du sulfate de chaux ou du sulfate de strontiane, ou bien de la potasse ou de l'ammoniaque à l'état de chloroplatinate, parce que tous ces corps sont à peu près insolubles dans un mélange d'eau et d'alcool, tandis que l'eau pure les dissout en quantité appréciable.

Lorsqu'on a affaire à des précipités qui ne sont pas absolument insolubles, le résultat de l'analyse est forcément un

peu au-dessous de la vérité quand il n'y a pas eu de substances étrangères entraînées. Pour diminuer la perte autant que possible, il faut, dans des cas semblables, concentrer la liqueur avant d'en séparer le précipité, et ne pas poursuivre le lavage plus qu'il n'est rigoureusement nécessaire.

L'insolubilité des précipités est donc une condition essentielle, mais ce n'est pas la seule. Pour doser exactement un corps, il ne suffit pas, en effet, de l'engager dans une combinaison insoluble, il faut encore que cette combinaison ait une composition invariable et parfaitement définie, et qu'elle n'entraîne pas avec elle des substances étrangères qu'on ne puisse enlever entièrement par le lavage. Cet *entraînement* des matières solubles par les matières insolubles au moment où elles se forment, doit toujours être pris en considération, car il complique souvent les procédés de la voie humide et entache d'erreur bien des déterminations quantitatives. Les corps les plus sujets à entraîner une partie des substances hétérogènes que contient la solution, sont surtout ceux qui se séparent de la liqueur sous la forme d'un précipité volumineux, comme les hydrates d'alumine et de sesquioxyde de fer. Mais ce grave inconvénient se présente encore dans bien d'autres cas, notamment dans la séparation des métaux par l'hydrogène sulfuré ou par les sulfures alcalins.

On conçoit, d'après cela, l'importance qu'il faut attacher au choix des réactifs destinés à précipiter les corps en vue d'un dosage. On doit toujours rejeter ceux que le précipité peut entraîner sans qu'on puisse l'en débarrasser par le lavage. C'est pour ce motif que l'on précipite le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque, et non par la potasse dont il re-

tient toujours une certaine quantité. Si une séparation (celle de l'alumine d'avec le sesquioxyde de fer, par exemple) nécessite l'emploi de la potasse, il faut, après l'avoir effectuée, redissoudre l'oxyde de fer dans un acide, et le précipiter ensuite par l'ammoniaque. Il en est de même dans le dosage de l'acide sulfurique; bien que cet acide soit précipité d'une manière complète par tous les sels solubles de baryte indistinctement, on se sert presque exclusivement du chlorure de baryum. Le précipité de sulfate de baryte auquel ce réactif donne naissance peut être obtenu tout à fait pur par le lavage, ce qui n'aurait pas lieu si, pour le produire, on s'était servi de nitrate de baryte.

Une précipitation, pour être complète, exige une quantité suffisante de réactif; en général même on a soin de l'ajouter *en excès*. Il y a des cas cependant où la présence d'un excédant trop considérable de réactif peut avoir des inconvénients, à cause de l'entraînement dont il a été question ci-dessus. Il faut alors ne mélanger que peu à peu le réactif avec la liqueur à précipiter, et cesser d'en verser aussitôt que les dernières gouttes ajoutées ne produisent plus d'effet. Dans ce but, après chaque addition de réactif, on attend que le précipité se soit rassemblé et que la liqueur soit redevenue limpide, au moins à la surface. Si le précipité ne se sépare que lentement, il n'est pas toujours nécessaire d'attendre que le liquide soit parfaitement clair, car lors même qu'il est opalescent, on peut ordinairement juger de l'effet produit par une nouvelle addition du précipitant. Ce n'est que lorsqu'on approche de la limite où la précipitation va être complète, que le liquide doit être tout à fait clair. On essaye alors si une goutte de réactif, que l'on fait couler le long de la paroi du vase, détermine encore un trouble au

moment où elle arrive au contact de la liqueur. On peut aussi plonger un agitateur dans le réactif et le porter à la surface du liquide; la petite quantité de réactif ainsi enlevée indiquera, en descendant à travers le liquide clair, si une nouvelle additon est nécessaire. Au reste, ces précautions, qu'il est toujours facile de prendre, ne sont cependant indispensables que dans des cas fort rares, parce qu'en analyse quantitative on rejette autant que possible les réactifs dont un excès, même considérable, ne peut être ajouté sans inconvénient.

La liqueur à précipiter doit avoir une concentration moyenne, d'ailleurs variable suivant la nature du corps qu'il s'agit de doser. Quand elle est trop étendue, le précipité se rassemble difficilement, et on en perd une quantité sensible s'il n'est pas tout à fait insoluble; d'un autre côté, la séparation d'une grande quantité de liquide est embarrassante et exige beaucoup de temps. Une liqueur concentrée outre mesure donnerait lieu à d'autres inconvénients : on obtiendrait une masse épaisse; pâteuse, dans laquelle la partie liquide serait en quantité trop faible pour qu'il fût possible de la séparer par les moyens ordinaires. D'ailleurs, en raison de la consistance du mélange, on n'aurait pas la certitude que le réactif ajouté fût uniformément répandu dans toute la masse.

Les précipitations s'effectuent ordinairement dans des vases cylindriques connus sous le nom de vases à précipités. Mais on peut également faire usage de verres à pied, ou de fioles, de ballons et même de capsules, quand la substance doit être précipitée à chaud, ou que le précipité formé doit être laissé en digestion à une chaleur modérée avec la liqueur dans laquelle il se trouve. Les panses de

cornues, dont il a été question précédemment (56), sont des vases fort commodes et d'une forme avantageuse pour toutes les précipitations qui nécessitent le concours de la chaleur, car on peut les chauffer au bain de sable et même à feu nu. Ces panses doivent être coupées au niveau du col, afin qu'elles se rétrécissent légèrement vers le haut; de cette manière les précipités se rassemblent complètement au fond du vase, car, en descendant à travers le liquide, ils ne rencontrent aucun obstacle de la part des parois du verre, dont ils tendent même plutôt à s'éloigner. Comme les évaporations se font très-rapidement dans ces vases, on doit s'en servir toutes les fois qu'il est nécessaire de concentrer la liqueur avant de la séparer du précipité. Il faut en avoir de plusieurs grandeurs; on y pratique un bec à la lampe d'émailleur (56), ce qui rend la décantation du liquide très-facile.

Dans toute précipitation on doit avoir soin de bien mélanger le réactif avec la solution sur laquelle il doit agir. On y parvient en agitant le mélange avec une baguette de verre après chaque addition de réactif. Il faut ensuite laver l'agitateur et réunir l'eau de lavage à la solution, afin de ne rien perdre : ce lavage s'effectue au moyen d'une pipette ou de la fiole à jet, qui sera décrite plus bas (65). Si l'on doit agiter à plusieurs reprises, il faut dans les intervalles placer la baguette debout, l'extrémité mouillée dans un petit verre, puis laver le verre et la baguette comme il vient d'être dit. Quand on précipite dans une fiole ou dans un matras, il suffit, pour mélanger le réactif avec la liqueur, d'imprimer au vase un léger mouvement de rotation.

62. **Traitement des précipités.** — Le traitement auquel

on soumet les précipités dans le but d'en déterminer le poids, comprend plusieurs opérations qui se succèdent presque toujours dans le même ordre. Ainsi, on commence par isoler le précipité d'avec le liquide dans lequel il s'est formé, on le lave ensuite pour le débarrasser des matières solubles qu'il a entraînées; enfin, après l'avoir desséché ou calciné, on le pèse. Ces opérations, quoique très-simples, réclament cependant des soins minutieux sans lesquels les résultats obtenus seraient entachés d'erreur.

Avant de recueillir un précipité, il faut toujours attendre qu'il se soit bien rassemblé et que le liquide dans lequel il se trouve soit redevenu tout à fait limpide; ce n'est qu'alors qu'on doit procéder à la décantation ou à la filtration. Au reste, le temps qu'exige une précipitation pour être complète, varie beaucoup avec la nature des substances; les unes se séparent presque immédiatement et se rassemblent très-vite, tandis que d'autres ne se précipitent que peu à peu et restent longtemps en suspension dans le liquide. Aussi faut-il modifier le traitement et prendre des précautions particulières dans les divers cas qui se présentent; sous ce rapport, on tire souvent des indications fort utiles de la forme qu'affectent les précipités au moment où ils prennent naissance.

Les précipités *pulvérulents*, tels que les carbonates de baryte, de strontiane, de chaux, de plomb, etc., se rassemblent en général promptement et abandonnent facilement, par le lavage, les substances solubles qu'ils ont entraînées. Toutefois, quand la substance est absolument insoluble, comme le sulfate de baryte, elle peut rester fort longtemps en suspension dans le liquide. Dans ce cas, il arrive même assez souvent que le précipité ne se dépose pas, et qu'il

passé à travers le papier quand on essaye de filtrer la liqueur. C'est ce qui a principalement lieu quand on précipite le sulfate de baryte d'une solution neutre et à un certain degré de concentration; mais cela n'arrive jamais quand la liqueur est très-étendue, ou acide, ou qu'elle est très-concentrée. Le chlorhydrate d'ammoniaque tend à s'opposer à cet effet, tandis que la présence des sels de soude contribue beaucoup à le faire naître. Une fois que le sulfate de baryte est dans cet état, on ne peut y remédier, ni en y ajoutant un acide, ni en évaporant la solution jusqu'à siccité et reprenant le résidu par l'eau. L'acide détermine bien la séparation du précipité, mais, dès qu'on se met à le laver, il passe de nouveau à travers le filtre (BERZELIUS). Il faut donc se tenir en garde contre ce grave inconvénient, qu'il est d'ailleurs facile de prévenir, en ne précipitant le sulfate de baryte que d'une liqueur chaude préalablement acidifiée par l'acide chlorhydrique.

Les précipités *caséeux*, comme le chlorure d'argent, ne se rassemblent qu'avec une extrême lenteur quand ils sont abandonnés à eux-mêmes; la liqueur reste trouble, et, si l'on cherche à la filtrer dans cet état, elle passe laiteuse à travers le papier. Dans ce cas, on détermine facilement la séparation du précipité en agitant le liquide trouble avec une baguette de verre, ou mieux, en le secouant avec force dans un flacon bouché à l'émeri. Par là, les particules s'agglutinent, se réunissent en flocons qui ne tardent pas à se déposer au fond du vase en laissant le liquide tout à fait clair. La présence de l'acide nitrique libre et une chaleur modérée favorisent encore singulièrement la précipitation du chlorure d'argent. Il convient donc de chauffer la liqueur et de l'aiguiser par un peu d'acide nitrique, si

d'autres circonstances ne s'y opposent. On fera bien également de commencer par laver le précipité avec de l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide nitrique; sans cette précaution il arrive quelquefois que, lorsque la solution est entièrement enlevée par le lavage, l'eau pure devient laiteuse et passe dans cet état à travers le filtre.

Les précipités *cristallins* (phosphate ammoniaco-magnésien, fluosilicate de baryte) présentent la particularité de ne pas se former immédiatement, du moins en totalité, par le mélange des liqueurs qui doivent les produire. Quand ces liqueurs sont étendues, il peut même arriver qu'aucun trouble ne se manifeste, et que le précipité n'apparaisse qu'après qu'on les a agitées pendant quelque temps avec une baguette de verre. Mais, dans ce cas, l'agitation ne suffit pas pour rendre la précipitation complète; la seule manière d'y parvenir, c'est d'abandonner, pendant longtemps (de douze à vingt-quatre heures), le mélange au repos. Ces précipités, une fois formés, se rassemblent d'ailleurs très-bien, et se laissent recueillir et laver sans difficulté. Seulement, comme ils ne sont pas tout à fait insolubles, on doit effectuer le lavage avec aussi peu d'eau que possible.

Enfin, les précipités *gélatineux* ou *floconneux*, tels que l'alumine et l'hydrate de sesquioxyde de fer, se forment immédiatement après l'addition du réactif; mais, comme ils sont très-légers, ils peuvent rester longtemps en suspension dans le liquide. Cependant, quand on chauffe légèrement la liqueur dans laquelle ils ont pris naissance, ils ne tardent pas à prendre une densité assez grande pour se rassembler complètement au fond du vase. Ces précipités, qui sont très-volumineux tant qu'ils sont hydratés, se contractent considérablement par la dessiccation. Leur consis-

tance gélatineuse rend le lavage très-long et difficile; souvent même on ne parvient pas à enlever complètement les matières solubles, qu'ils entraînent et retiennent avec beaucoup de force (61).

En résumé, le meilleur moyen de hâter une précipitation consiste à bien agiter le mélange et à l'abandonner ensuite au repos; on peut la considérer comme complète quand, après une digestion prolongée, le liquide est tout à fait clair et le précipité rassemblé au fond du vase. Il faut alors recueillir et laver le précipité; suivant les cas, on a recours à la décantation ou à la filtration pour le séparer du liquide dans lequel il se trouve.

63. Décantation. — Ce moyen de séparer et de laver les précipités est assez rarement employé en analyse quantitative. On ne peut y avoir recours que pour les précipités lourds dont aucune parcelle ne reste en suspension dans le liquide, qui doit être d'une limpidité parfaite. Dans ce cas, la décantation ne présente pas de difficulté: il suffit de l'effectuer avec les précautions indiquées précédemment pour le transvasement des liquides (47). Il faut seulement avoir soin de n'imprimer aucune secousse au vase, afin de ne pas agiter le précipité. Si le vase est trop plein pour qu'on puisse commodément décanter le liquide, on fait le transvasement, en partie du moins, avec une pipette. On lave ensuite la pipette avec un peu d'eau distillée et on réunit l'eau de lavage à la solution principale.

Quant on a enlevé de cette manière autant de liquide que possible, on verse sur le précipité une assez grande quantité d'eau, froide ou chaude, suivant les cas, on remue le tout avec une baguette de verre, puis on laisse déposer.

Aussitôt que le liquide est tout à fait clair, on le décante comme il vient d'être dit, ensuite on verse de nouveau de l'eau sur le précipité, et on recommence cette opération jusqu'à ce qu'une goutte du liquide, étant évaporée sur une lame de platine, n'y laisse plus de résidu sensible. On réunit alors le précipité dans une petite capsule tarée, en ayant soin d'enlever avec une pipette ou avec la fiole à jet (69) les dernières traces de substance qui restent adhérentes au verre ; on le dessèche ensuite complètement, d'abord au bain-marie et finalement à l'étuve, et, après l'avoir calciné, si cela est nécessaire, on le pèse (59 et 60).

Le lavage par décantation permet d'évaluer le degré de pureté auquel on a amené un précipité. Supposons, en effet, qu'après la décantation on verse sur le précipité neuf fois son volume d'eau ; si l'on décante alors un volume de liquide égal à celui de l'eau ajoutée, il est évident qu'on enlèvera les $\frac{9}{10}$ des impuretés. Un second ou un troisième lavage, faits dans les mêmes conditions, ne laisseraient plus dans le précipité que la centième ou la millième partie des matières entraînées. Toutefois, il ne faudrait pas exagérer cet avantage, car les observations qui précèdent ne sont vraies que s'il s'agit de substances dissoutes ou entraînées mécaniquement, ou seulement en vertu de la force que M. Chevreul a désignée sous le nom d'affinité capillaire.

Le principal inconvénient de ce mode de lavage, c'est qu'il exige une quantité considérable de liquide ; aussi ne convient-il de l'employer que lorsque le précipité est entièrement insoluble et que la solution ne contient pas d'autres substances à doser. Il faut également le rejeter si l'on a affaire à un précipité qui ne se dépose que lentement, parce qu'alors l'opération nécessiterait trop de temps.

On isole et on lave par décantation le mercure métallique ainsi que le chlorure d'argent, et en général les précipités qui pourraient être altérés par l'incinération du filtre.

64. Filtration. — Dans presque tous les cas, c'est à la filtration qu'on a recours pour isoler et laver les précipités. Cette opération, purement mécanique, est un véritable tamisage qui permet de séparer la substance précipitée, en ne laissant passer que le liquide dans lequel elle est insoluble. Elle se présente plus fréquemment que beaucoup d'autre dans le cours d'une analyse, et, quoique fort simple, elle exige des soins et de l'habitude, quand elle est faite en vue d'une détermination quantitative.

La seule substance dont on se sert pour filtrer, dans les travaux analytiques, est le papier non collé (papier joseph). On doit apporter de l'attention dans le choix de ce papier, dont la nature n'est nullement indifférente. La première condition à exiger, c'est qu'il se laisse traverser rapidement par les liqueurs, sans qu'elles passent troubles ou imparfaitement limpides. Un papier qui filtre lentement doit toujours être rejeté, à cause de la grande perte de temps qu'il occasionne. Le papier suédois, fabriqué d'après les indications de Berzelius, est le meilleur de tous; il est très-mince et ressemble à du papier vélin non collé. Les acides et l'eau n'extraient rien de ce papier, et, lorsqu'on le brûle, il ne laisse qu'une cendre siliceuse qui ne s'élève pas à plus de 0,006 de son poids (1). On peut cependant faire usage des bons papiers ordinaires; mais, comme ils cèdent aux acides des quantités appréciables de chaux, de fer et de magnésie,

(1) On trouve actuellement dans le commerce, à un prix très-modéré, un excellent papier à filtre, tout à fait semblable à celui qui vient de Suède. Il est très-pur, et ne laisse par l'incinération que 0,007 à 0,008 de cendres.

il est nécessaire de les purifier quand ils doivent servir pour des analyses délicates. Dans ce but, on met quinze ou vingt feuilles de papier dans une cuvette à fond plat, semblable à celles que l'on emploie en photographie, et on les fait macérer pendant un quart d'heure dans de l'acide chlorhydrique étendu de deux ou trois fois son volume d'eau. On décante ensuite l'acide et on le remplace par de l'eau distillée, qu'on renouvelle plusieurs fois, jusqu'à ce qu'elle n'ait plus de réaction acide, puis on fait sécher le papier et on le conserve pour l'usage.

65. En analyse quantitative, presque toutes les filtrations doivent être suivies de la pesée des précipités. Comme la substance recueillie sur le filtre y adhère avec assez de force pour qu'il ne soit pas possible de l'enlever complètement, il faut avoir recours à d'autres moyens pour déterminer exactement le poids d'un précipité.

Le procédé le plus usité consiste à enlever, après dessiccation, le précipité de dessus le filtre, à le calciner à part dans un creuset de platine taré, et à brûler ensuite le filtre jusqu'à disparition de toute trace de charbon (voy. plus bas). Après le refroidissement, on pèse le tout et on défalque le poids des cendres laissées par le filtre. Il est donc nécessaire de connaître la quantité de cendres que laisse le papier dont on se sert; on la détermine directement, une fois pour toutes, en incinérant un certain poids de ce papier pris dans plusieurs feuilles. Les bons papiers à filtre ne contiennent que 6 à 8 millièmes de substances minérales fixes, en sorte que pour les petits filtres, que l'on emploie le plus fréquemment, et qui pèsent 5 à 6 décigrammes, la quantité de cendres ne s'élève pas à plus de 4 à 5 milligrammes en-

viron. Ce procédé pour déterminer le poids des précipités en incinérant les filtres, conduit à des résultats très-exacts quand on opère avec soin; il est préférable à tout autre dans le cas, très-fréquent, où la substance n'éprouve pas d'altération à la chaleur rouge.

Lorsque la calcination altère ou volatilise les précipités (tel que le chloroplatinate de potasse, le cyanure de mercure, les sulfures d'arsenic, de mercure, de plomb, etc.), la méthode précédente n'est pas applicable. Il faut alors laisser le précipité dans son filtre, peser le tout après dessiccation complète à 100 degrés, puis défalquer le poids du filtre dont on fait la tare exacte. Comme le papier est très-hygroscopique, il est nécessaire de dessécher le filtre avant d'en faire la tare, et d'empêcher qu'il n'absorbe de l'humidité pendant les pesées. Dans ce but, on met le filtre dans un creuset de platine taré avec son couvercle, et on l'expose assez longtemps à la chaleur du bain-marie. On couvre ensuite le creuset, on le laisse refroidir sous une cloche de verre en présence d'acide sulfurique concentré (36), puis on le pèse aussi rapidement que possible. Les mêmes soins doivent être pris pour dessécher et peser le filtre chargé du précipité. Il est également indispensable, dans ce cas, que le papier ne contienne pas de substances susceptibles d'être dissoutes pendant la filtration; on fera donc bien de se servir d'un papier préalablement traité par l'acide chlorhydrique (64).

Pour éviter toutes ces précautions assez minutieuses, on recueille quelquefois les précipités sur un *double filtre*, c'est-à-dire sur deux filtres mis l'un dans l'autre, faits avec le même papier et ayant le même poids. De cette manière, les deux filtres étant placés dans des conditions identiques pendant toute l'opération, le filtre extérieur reste la tare

du filtre intérieur qui porte le précipité. Après la dessiccation au bain-marie, il suffit donc de peser comparativement le filtre extérieur seul, et le filtre intérieur avec son contenu : la différence représente le poids du précipité.

La présence du filtre laissant toujours quelque incertitude dans les pesées, on doit l'incinérer toutes les fois que la nature de la substance recueillie ne s'y oppose pas.

66. Filtres, entonnoirs et supports. — *a.* On emploie deux sortes de filtres dans les laboratoires, les filtres à *plis* et les filtres *unis* (voy. *Anal. qual.*, 59, p. 62 et suiv.). Les premiers, filtrant très-vite, sont d'un excellent usage quand il ne s'agit que de purifier et d'éclaircir un liquide ; mais ils ne conviennent nullement en analyse, où l'on a surtout en vue le traitement des précipités. Il y aurait en effet inconvénient à étendre sur la surface irrégulière et très-grande d'un filtre plissé, un précipité destiné à être recueilli pour une pesée. Dans un filtre uni il est réparti sur une surface de moitié moins d'étendue, et l'uniformité d'épaisseur qu'il présente dans toutes ses parties rend le lavage plus facile. D'un autre côté, le filtre étant ouvert, le précipité se trouve étendu en une couche égale, sans être divisé en plusieurs parties comme dans un filtre à plis. Pour les déterminations quantitatives, on doit donc se servir exclusivement de filtres unis ; on les obtient facilement en pliant deux fois un morceau de papier, coupé en cercle, dans la direction de deux diamètres perpendiculaires. En séparant alors un des quarts de cercle des trois autres, on obtient, une cavité en forme de cône régulier, qui s'applique exactement dans les entonnoirs dont les parois sont inclinées sous un angle de 60 degrés. Il est d'ailleurs facile d'ajuster

ces filtres dans les entonnoirs dont l'angle est de moins de 60 degrés, il suffit de les réduire à la grandeur convenable par un pli partant du centre, de manière à donner au filtre fermé un angle égal à une fois et demie celui de l'entonnoir. Il convient d'avoir une provision de filtres de diverses grandeurs, qu'on taille d'avance sur des patrons ronds tracés au compas, et que l'on conserve dans un tiroir ayant pour chaque grandeur un compartiment particulier.

b. Les entonnoirs destinés à recevoir les filtres sont toujours de verre ; leurs parois doivent être droites, et ne pas présenter de parties bombées qui font souvent déchirer les filtres. Il est bon d'en avoir un assez grand assortiment de toutes les grandeurs. La forme la plus avantageuse des entonnoirs qui doivent servir dans les travaux analytiques est celle d'un cône dont l'angle au sommet est compris entre 50 et 60 degrés. Les filtres s'y ajustent facilement ; ils tiennent beaucoup de liquide et le laissent écouler avec rapidité.

c. Les entonnoirs doivent être supportés et maintenus parfaitement immobiles pendant les filtrations. La disposition fort simple représentée dans la figure 38, où l'entonnoir est logé dans le col d'une fiole à fond plat, satisfait très-bien à cette condition. Elle a l'avantage d'empêcher l'évaporation

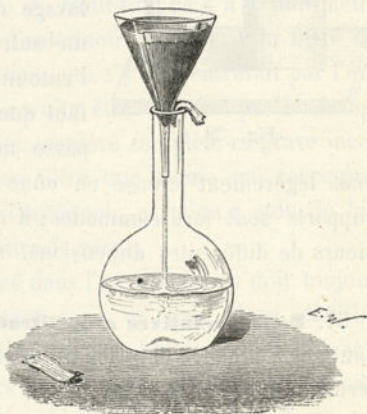


Fig. 38.

de la liqueur filtrée et de la mettre à l'abri de la poussière. Il faut avoir soin de placer entre l'entonnoir et l'ouverture de la fiole une bande de papier pliée en plusieurs doubles, afin d'éviter un contact trop parfait qui mettrait obstacle à la filtration. Quand le liquide filtré doit être recueilli dans

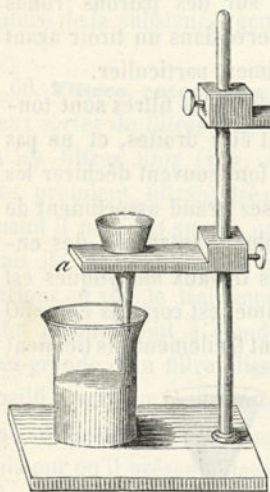


Fig. 39.

une capsule ou dans un vase à précipités, on se sert du support représenté dans la figure 39. Le bras mobile *a*, qui porte l'entonnoir, peut être levé ou baissé, au moyen d'une vis, autant que l'exige la hauteur du vase que l'on place au-dessous. Le second bras *b* est destiné à supporter un flacon à lavage continu, ou, au besoin, un autre entonnoir. Afin que l'entonnoir ne puisse vaciller, il faut que le trou dans lequel il passe ne soit pas cylindrique, mais légèrement creusé en cône de haut en bas. Ces supports sont fort commodes; il convient d'en avoir plusieurs de différentes dimensions.

67. Règles relatives aux filtrations. — Voici les précautions à prendre dans les filtrations faites en vue de déterminations quantitatives.

a. Dans toute filtration, la grandeur du filtre doit être proportionnée au volume du précipité qu'il doit contenir. On s'exposerait, en effet, à des pertes en disséminant une

petite quantité de matière sur une grande surface; d'un autre côté, si le filtre était trop rempli, le lavage deviendrait difficile. Il convient donc de prendre un filtre d'une dimension telle que le précipité égoutté ne le remplisse pas à plus de moitié.

Après avoir choisi le filtre convenable, il faut en déterminer le poids, soit pour le peser ensuite avec le précipité sec, soit pour le brûler, et déduire alors le poids de ses cendres (65). Il est bon d'inscrire avec un crayon ce poids sur le filtre même; on évite ainsi toute confusion quand on a plusieurs filtrations à faire en même temps.

b. Il importe beaucoup de plier le filtre de façon à en former un cône régulier qui s'applique exactement contre les parois de l'entonnoir destiné à le recevoir (66). Il faut aussi que le filtre soit toujours un peu plus petit que l'entonnoir, afin qu'aucune partie ne fasse saillie au dehors, mais que son bord soit, au contraire, de 3 à 4 millimètres au-dessous de celui de l'entonnoir. Si le bord du filtre dépassait le verre, la solution, qui s'y concentrerait par l'évaporation, ne pourrait ensuite être enlevée par le lavage. C'est pour prévenir d'une manière complète ce grave inconvénient qu'on donne au filtre une forme qui correspond exactement à celle de l'entonnoir, et qu'on a soin de bien appliquer ses bords contre le verre.

c. Le filtre étant placé dans l'entonnoir, on doit toujours l'humecter uniformément avec un peu d'eau distillée, avant d'y verser le liquide à filtrer. Le filtre, ainsi humecté, s'applique mieux contre le verre et peut être plus facilement ajusté dans l'entonnoir. D'un autre côté, si l'on versait directement sur le filtre sec un liquide tenant en suspension des matières solides, celles-ci seraient absorbées par le

pores du papier, ce qui ralentirait sensiblement la filtration.

d. Le liquide à séparer du précipité doit toujours être versé de manière que le jet, dirigé au moyen d'une baguette de verre contre laquelle on le fait glisser (47), frappe, non pas le fond, mais la paroi latérale du filtre. Si l'on négligeait cette précaution, on s'exposerait à perdre une analyse déjà avancée; car, lorsque le jet de liquide tombe directement au fond du filtre, il arrive souvent qu'une goutte soit projetée au dehors et entraîne avec elle une petite quantité de précipité. Cet effet a lieu tant que le fond du filtre est encore pointu; il ne se produit plus quand le précipité s'y trouve en quantité suffisante pour former une couche arrondie (BERZELIUS). Lorsque les vases sont trop pleins et que la décantation directe présente des difficultés, il faut commencer par transporter sur le filtre, au moyen d'une pipette, une quantité suffisante de liquide. On passe ensuite dans la pipette un peu d'eau distillée, qu'on peut immédiatement mettre sur le filtre ou réserver pour commencer le lavage.

Pour retirer du vase la portion du précipité qui reste après la décantation du liquide, on y passe à plusieurs reprises de l'eau distillée; puis on l'incline au-dessus de l'entonnoir, et, à l'aide de la fiole à jet, on dirige l'eau de manière à entraîner et à amener sur le filtre toutes les parcelles attachées aux parois du vase. Cependant on n'arrive pas toujours à enlever, par le lavage, les dernières traces du précipité qui adhèrent au verre et deviennent surtout visibles quand on a laissé sécher le vase. Pour les détacher et les mettre sur le filtre, Berzelius recommande de les frotter avec une plume dont on n'a laissé subsister la barbe qu'à l'extrémité. Les plumes de cygne

conviennent mieux que toutes les autres, à cause de l'épaisseur de leurs barbes et de la force de leur tige. On peut également se servir dans ce but d'un petit pinceau.

Quand une précipitation a été faite dans un ballon ou dans une fiole, la seule manière d'enlever les dernières traces de substances consiste à les dissoudre dans un réactif approprié, et à les précipiter de nouveau après avoir décanté le liquide dans un verre. Il faut donc éviter de se servir de ces vases pour y précipiter des substances, telles que le sulfate de baryte, qui n'ont pas de dissolvant.

e. Pendant les filtrations, il faut toujours avoir soin de faire appuyer le bec de l'entonnoir contre les parois du vase placé au-dessous, afin que le liquide filtré coule le long du verre et ne tombe pas par gouttes. Sans cela, il arrive fréquemment que les grosses gouttes qui s'échappent de l'entonnoir projettent des gouttes plus petites, qui peuvent s'élever assez pour être lancées au dehors, même quand l'orifice de l'entonnoir est très-enfoncé dans le vase.

f. Toutes les fois qu'une filtration dure longtemps, il faut couvrir l'entonnoir et le vase qui reçoit le liquide filtré, avec des disques de verre, pour s'opposer à l'introduction de la poussière. Ces disques doivent porter sur leur bord une échancrure qui donne passage au col de l'entonnoir. Quand on a affaire à des solutions alcooliques, ou à d'autres liquides volatils dont on veut prévenir l'évaporation, le mieux est de les recueillir dans des fioles à fond plat sur lesquelles on pose directement l'entonnoir (66, *c*; fig. 38).

68. Lavage des précipités. — Dès que tout le précipité

se trouve sur le filtre et qu'il s'est bien égoutté, on doit procéder au lavage destiné à le débarrasser du reste de la solution dont il est imprégné, ainsi que des matières solubles qu'il a pu entraîner. En général, on lave avec de l'eau chaude, parce qu'ayant un pouvoir dissolvant plus considérable et traversant plus facilement le filtre que l'eau froide, elle rend l'opération beaucoup plus facile et moins longue.

Le but qu'il faut toujours avoir en vue, c'est d'arriver à laver complètement un précipité avec aussi peu de liquide que possible. Pour y parvenir, on ne doit ajouter de nouvelle eau qu'après que celle qu'on a versée d'abord s'est écoulée, sans cela on ne ferait qu'étendre continuellement la portion restante de liquide. Il faut aussi que l'eau destinée à laver arrive sur le précipité en un filet délié, qu'on puisse diriger à volonté sur toutes les parties du filtre, et particulièrement sur son bord où les matières solubles tendent à s'accumuler par l'évaporation. On réalise facilement cette condition au moyen d'une pipette ou des fioles à jet qui sont décrites ci-dessous. Le filet d'eau qu'on obtient ainsi doit être projeté de façon à amener, peu à peu, tout le précipité au fond du filtre, et à l'y remuer quand il peut devenir assez compacte pour empêcher la filtration. Pendant le lavage d'un précipité, surtout s'il est gélatineux, il faut toujours veiller à ce qu'il ne se forme pas de canaux d'écoulement, car alors le liquide, s'échappant de préférence par ces fissures qui offrent moins de résistance à son passage, ne se répartit pas également dans toute la masse. On prévient cet effet en remuant avec précaution le précipité au moyen d'une petite spatule de platine.

Dans le cours de cette opération, on a soin d'évaporer

de temps à autre, sur une lame de platine, une goutte du liquide qui s'échappe de l'entonnoir, afin de se rendre compte du degré de pureté auquel on a amené le précipité. Le lavage doit être continué aussi longtemps que cette évaporation fournit un résidu fixe; il n'est terminé que lorsque, après cet essai, on n'aperçoit pas la plus légère tache à la surface du métal.

69. Dans la plupart des cas, les lavages s'effectuent très-commodément avec une pipette dont la branche supérieure est recourbée, et l'extrémité inférieure convenablement effilée (fig. 40). On peut la remplir indifféremment d'eau froide ou chaude, qu'on transporte aisément au-dessus du filtre. Elle laisse échapper le liquide en un filet qu'il est facile de diriger dans tous les sens et projeter à volonté, avec plus ou moins de force.

Lorsqu'on a plusieurs précipités à laver, il est avantageux de se servir de fioles à jet contenant une assez grande quantité de liquide. Les plus usitées sont représentées dans les

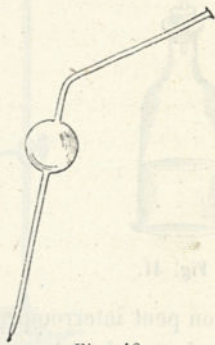


Fig. 40.

figures ci-contre. Le plus simple de ces appareils est le flacon laveur à un seul tube (fig. 41), qui se termine immédiatement au-dessous du bouchon; l'autre extrémité de ce tube est effilée en pointe. Pour obtenir un jet de liquide, il suffit de souffler avec force par le tube et de renverser ensuite brusquement le flacon; l'air, ainsi comprimé, expulse une portion du liquide. Le principal inconvénient de ce flacon est de fournir un jet dif-

ficile à régler, surtout quand on emploie de l'eau chaude. Dans ce cas, l'eau peut être lancée avec assez de force pour percer le filtre et projeter au loin le précipité. La fiole à jet, munie de deux tubes (fig. 42), est d'un manie- ment bien plus commode. L'un de ces tubes, effilé en *a*, pénètre jusqu'au fond du flacon; l'autre se termine au- dessous du bouchon; il suffit de souffler modérément dans celui-ci pour déterminer aussitôt un jet de liquide que



Fig. 41.

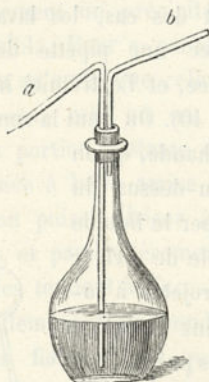


Fig. 42.



Fig. 43.

l'on peut interrompre à volonté. Dans ce but, on emploie également la fiole à gouttes (fig. 43), dont le tube *a*, qui se termine au-dessous du bouchon, est étiré en pointe à son extrémité supérieure, de manière à ne présenter qu'une ouverture très-étroite; l'autre tube plonge jusqu'au fond de la fiole. En soufflant dans ce dernier tube et renversant la fiole, on force l'eau à s'échapper goutte à goutte par l'extrémité *a*. Afin de pouvoir tenir ces fioles quand elles sont remplies d'eau bouillante, on y fixe avec un fil de fer une poignée de bois *b*.

70. Le lavage des précipités gélatineux, tels que les hydrates d'alumine ou de sesquioxyde de fer, étant très-difficile et exigeant beaucoup de temps, il y a quelquefois avantage à l'effectuer au moyen d'appareils qui fonctionnent d'une manière continue, sans nécessiter la présence de l'opérateur. Voici les dispositions les plus convenables auxquelles on a recours en pareil cas.

Flacon à lavage continu de Gay-Lussac. — Il se compose d'un flacon à deux tubulures, aux trois quarts pleins d'eau

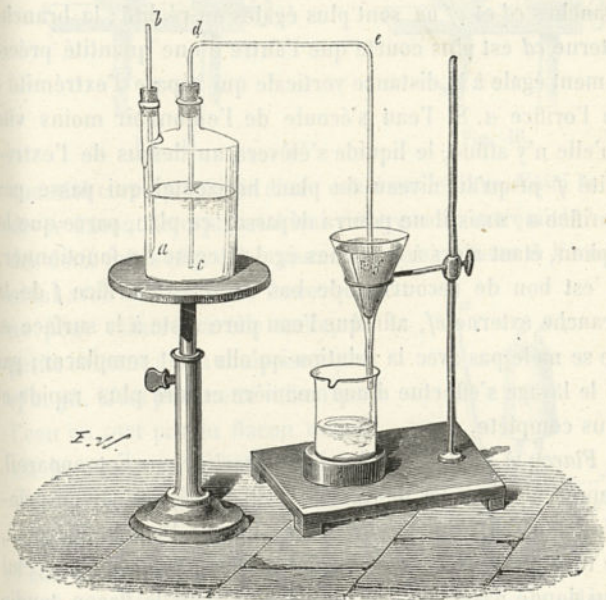


Fig. 44.

et hermétiquement fermé par des bouchons de liège traversés chacun par un tube. L'un de ces tubes *ab* (fig. 44) est étroit et ouvert aux deux bouts; son extrémité infé-

rière est taillée en biseau pour faciliter le passage de l'air. L'autre, à deux courbures, n'est autre chose qu'un siphon dont les deux branches *cd* et *ef* sont parfaitement égales. L'extrémité *f* de la branche extérieure de ce siphon pénètre dans l'entonnoir qui contient le précipité à laver. Pour que cet appareil puisse fonctionner, il faut que l'extrémité *c* du tube intérieur du siphon soit un peu au-dessous de l'orifice *a* du tube droit. Le siphon étant amorcé dans ces conditions, il est clair que le liquide s'écoulera, car les deux branches *cd* et *ef* ne sont plus égales en réalité ; la branche interne *cd* est plus courte que l'autre d'une quantité précisément égale à la distance verticale qui sépare l'extrémité *c* de l'orifice *a*. Si l'eau s'écoule de l'entonnoir moins vite qu'elle n'y afflue, le liquide s'élèvera au-dessus de l'extrémité *f* jusqu'au niveau du plan horizontal qui passe par l'orifice *a* ; mais il ne pourra dépasser ce plan, parce que le siphon, étant alors à branches égales, cesse de fonctionner. Il est bon de recourber de bas en haut l'orifice *f* de la branche externe *ef*, afin que l'eau pure reste à la surface et ne se mêle pas avec la solution qu'elle doit remplacer ; par là le lavage s'effectue d'une manière encore plus rapide et plus complète.

Flacon à lavage continu de Berzelius. — Cet appareil, représenté dans les figures 45 et 46, est fondé sur un principe tout autre que celui de Gay-Lussac. Dans la figure 45, le tube qui sert à l'écoulement de l'eau est soudé à celui qui donne passage à l'air qui pénètre dans le flacon, tandis que, dans la figure 46, ces deux tubes sont indépendants. Le flacon étant rempli d'eau, on y ajuste le tube, et on le renverse sur un support à filtrer, au-dessus de l'entonnoir qui contient le précipité à laver ; on verse de l'eau sur celui-ci,

et on y enfonce l'orifice du tube. Dès que le niveau du liquide, dans l'entonnoir, s'est abaissé jusqu'à un certain point, l'air passe bulle à bulle dans le flacon, et à sa place une

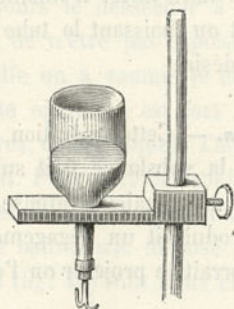


Fig. 45.

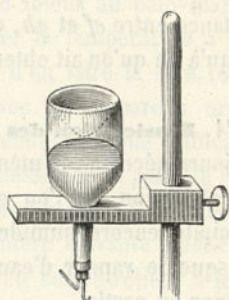


Fig. 46.

quantité correspondante d'eau coule sur le filtre. Voici le jeu de ce flacon. La capillarité qui s'exerce aux extrémités *b* et *c* des deux tubes (fig. 47) a pour effet de s'opposer à l'écoulement avec une certaine force que ne peut vaincre, à elle seule, la petite colonne d'eau comprise entre *ef* et *gh*. C'est pour cette raison que l'eau ne sort pas du flacon quand on le renverse et qu'on l'abandonne à lui-même. Mais vient-on à mettre l'orifice *c* en contact avec l'eau ou un corps mouillé, la force d'adhésion de l'eau en *c*, s'ajoutant à l'action de la colonne *fh*, détermine l'écoulement de l'eau du flacon. Cet écoulement s'arrête aussitôt que le niveau du liquide dans l'entonnoir est arrivé au-dessus de la ligne *gh*, parce qu'alors la hauteur de la colonne *fh* n'est plus suffisante. Lorsque les

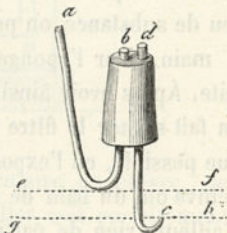


Fig. 47.

deux tubes sont soudés (fig. 45), ils doivent se trouver à une distance qui dépend de leur diamètre et qu'on a préalablement terminée par l'expérience. L'appareil est plus facile à régler avec des tubes séparés, car on peut faire varier à volonté la distance entre *ef* et *gh*, en élevant ou abaissant le tube *cd* jusqu'à ce qu'on ait obtenu l'effet désiré.

71. Dessiccation des précipités. — Cette opération est toujours nécessaire, même quand la substance doit subir la calcination. Si l'on exposait à une chaleur intense le précipité encore humide, il se produirait un dégagement brusque de vapeur d'eau, qui pourrait le projeter ou l'entraîner en partie.

Quand un précipité a été débarrassé par le lavage de toutes traces de matières solubles, on le laisse s'égoutter, puis on retire avec précaution le filtre de l'entonnoir et on le pose entre des doubles de papier buvard que l'on renouvelle plusieurs fois. Si le filtre ne contient que très-peu de substance, on peut même le presser légèrement avec la main, pour l'éponger d'une manière encore plus parfaite. Après avoir ainsi éliminé la majeure partie de l'eau, on fait sécher le filtre et son contenu aussi complètement que possible, en l'exposant à la chaleur du bain-marie, de l'étuve ou du bain de sable. Cette dessiccation ne présente d'ailleurs rien de particulier et s'effectue, comme celle de toute autre substance, par les procédés précédemment décrits (35 et suiv.). Un moyen commode et très-rapide de dessécher les filtres consiste à les plier dans une feuille de papier et à les placer sur un bain de sable modérément chaud. Ordinairement les filtres se détachent facilement de l'entonnoir d'où on peut les retirer sans que leur rupture soit à craindre.

Cependant, si le cas contraire se présentait, il faudrait faire la dessiccation dans l'entonnoir même, en ayant soin préalablement de l'envelopper dans une feuille de papier buvard.

Lorsqu'un précipité doit être pesé avec le filtre, il faut toujours le dessécher à l'étuve, ou mieux au bain-marie, afin de n'être pas exposé à dépasser la température à laquelle on a soumis le filtre avant d'en faire la tare (65). Cette opération est fort longue avec les appareils ordinaires, dans lesquels l'air ne se renouvelle que difficilement. Pour obtenir rapidement la dessiccation parfaite que nécessite une analyse exacte, Berzelius recommande l'usage d'un bain-marie disposé de la manière suivante : *abcd* et *efgh* (fig. 48) sont deux chaudières en cuivre reliées à leur

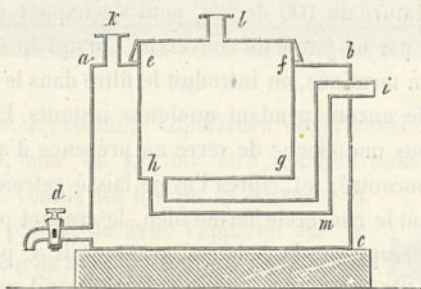


Fig. 48.

partie supérieure par une lame circulaire de cuivre, de manière que l'espace compris entre elles soit parfaitement clos. Dans cet espace on fait bouillir de l'eau qu'on introduit par la tubulure *k* et qu'on peut faire sortir par le robinet placé en *d*. Près du bord supérieur de la chaudière *abcd* s'introduit un tube en cuivre *imh* qui vient s'ouvrir dans le fond de la chaudière intérieure. Ce tube, qui est entouré d'eau bouillante dans toute son étendue, permet d'amener

dans l'étuve un courant d'air chaud. Quand on veut se servir de cet appareil, on remplit aux trois quarts la chaudière extérieure avec de l'eau que l'on porte à l'ébullition ; on fixe dans la tubulure *k* un tube recourbé pour amener au dehors la vapeur d'eau, et l'on engage dans l'ouverture *i* un large tube rempli de fragments de chlorure de calcium. Pour dessécher un filtre et le précipité qu'il contient, on le place au fond de la chaudière *efgh* ; on met à côté le creuset taré dans lequel la pesée doit être faite, et l'on couvre l'étuve avec le couvercle *l*, qui la ferme incomplètement. A l'aide d'un gazomètre, ou mieux avec la trompe de laboratoire, on fait alors passer lentement de l'air dans le tube *imh*. Ce courant d'air, qui arrive ainsi tout à fait sec et à la température de 100 degrés, peut s'échapper par la tubulure *l* et par les joints du couvercle. Lorsqu'on suppose la dessiccation terminée, on introduit le filtre dans le creuset et l'on chauffe encore pendant quelques instants. Ensuite on le place sous une cloche de verre en présence d'acide sulfurique concentré, et, après l'avoir laissé refroidir, on le pèse. Quand le couvercle ferme bien, le creuset peut rester assez longtemps sur la balance avant qu'il y pénètre de l'humidité. On est assuré que le précipité qu'il contient est parfaitement sec, quand, soumis de nouveau à la chaleur de l'étuve, son poids reste invariable.

71 bis. A l'appareil qui vient d'être décrit on peut substituer avec avantage celui qui est représenté dans la figure 49. Il consiste en un tube de verre large, soudé à un tube de petit diamètre (fig. 50). Pendant les pesées, le petit tube est fermé avec un petit bouchon de liège qui reste toujours dans la balance ; quant au gros tube, il reçoit un

bouchon de verre fait avec un tube de moindre diamètre, fermé à ses deux extrémités, et coiffé d'un anneau de caoutchouc; on obtient facilement ainsi une fermeture

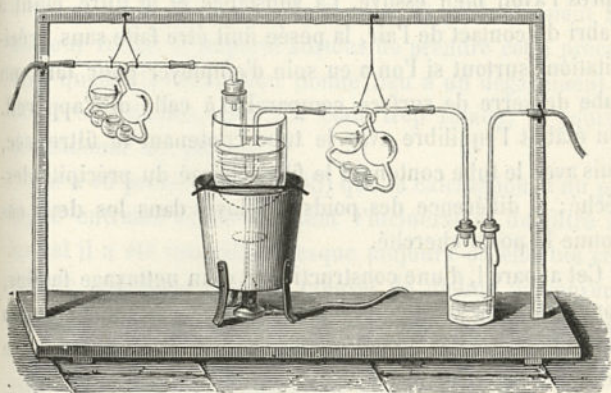


Fig. 49.

hermétique. L'extrémité supérieure de ce bouchon est un peu étirée, afin de pouvoir être engagée dans l'anneau mobile qui réunit les fils de la balance, et permettre par là de fixer l'appareil sur le plateau. Pour la dessiccation, on remplace le bouchon de verre par un bouchon de liège traversé par un tube coudé, et l'on porte le tube dans un vase rempli d'eau salée bouillante, en le faisant communiquer avec des tubes à boules contenant de l'acide sulfurique concentré. La figure 49 représente la disposition adoptée dans mon laboratoire; le courant d'air qui doit activer la dessiccation est obtenu au moyen d'un aspirateur, ou mieux à l'aide d'une machine soufflante, telle qu'une trompe ou un gazomètre à pression constante.

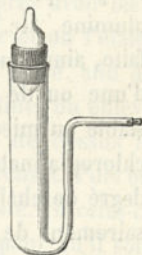


Fig. 50.

Aussitôt qu'on sépare le tube de l'appareil dessiccateur, on doit fermer ses deux extrémités avec les bouchons indiqués plus haut, et le laisser refroidir dans la balance après l'avoir bien essuyé. La substance et le filtre étant à l'abri du contact de l'air, la pesée doit être faite sans précipitation, surtout si l'on a eu soin d'employer pour tare un tube de verre de surface comparable à celle de l'appareil. On établit l'équilibre avec le tube contenant le filtre sec, puis avec le tube contenant le filtre chargé du précipité desséché; la différence des poids employés dans les deux cas donne le poids cherché.

Cet appareil, d'une construction et d'un nettoyage faciles, convient aussi très-bien pour dessécher une substance, ou pour déterminer la quantité d'eau qu'elle est susceptible de perdre à 100°.

72. Calcination des précipités et incinération des filtres. — On soumet à la calcination, avant de les peser, les précipités fixes et inaltérables (silice, sulfate de baryte, alumine, etc.), dont on assure par là la dessiccation parfaite, ainsi que tous ceux qui acquièrent, par l'élimination d'une ou de plusieurs de leurs parties, une forme plus stable ou mieux définie (phosphate ammoniaco-magnésien, chloroplatinate d'ammoniaque, oxalate de chaux, etc.). Le degré de chaleur qu'il convient d'employer dépend nécessairement de la nature de la substance à traiter et de la modification qu'on veut lui faire éprouver. Il faut, par exemple, porter à une température très-élevée le phosphate ammoniaco-magnésien pour le transformer complètement en pyrophosphate de magnésie, tandis que la calcination de l'oxalate de chaux doit être fort ménagée, pour éviter la

décomposition du carbonate qu'il laisse pour résidu. Quelle que soit d'ailleurs la substance que l'on calcine, il faut toujours commencer par la soumettre à un feu très-moderé, et ne la porter que lentement et graduellement à la chaleur rouge. Il importe surtout de prendre cette précaution quand la calcination donne lieu à un dégagement de matières volatiles, car, s'il était trop rapide, il pourrait occasionner des pertes.

On a vu précédemment (65) que la calcination d'un précipité entraîne nécessairement l'incinération du filtre sur lequel il a été recueilli. Presque toujours on effectue cette double opération dans un creuset de platine de moyenne grandeur. On ne fait usage des creusets de porcelaine que pour les précipités qui contiennent un métal réductible, ou toute autre substance qui puisse altérer le platine.

73. Lorsque le précipité ne contient pas de métal réductible et qu'il n'est pas susceptible d'être altéré par la combustion du filtre, on opère comme il suit : après avoir bien desséché le filtre et son contenu, on l'ouvre et on l'étale, à côté du creuset, sur une feuille de papier glacé, afin de ne rien perdre. A l'aide d'une spatule de platine, on enlève aussi exactement que possible le précipité de dessus le filtre et on le met avec précaution dans le creuset. Puis on plie le filtre et on le met par-dessus le précipité. Si celui-ci est peu abondant et adhère assez au papier pour qu'il soit difficile de l'en détacher, on l'introduit directement dans le creuset avec le filtre, dans lequel on l'enveloppe, et l'on comprime légèrement le tout avec la spatule de platine. Cela fait, on couvre le creuset, on le place sur la lampe à double courant d'air (50-51), et on le chauffe lentement et

graduellement jusqu'au rouge, en ayant soin de ménager la chaleur tant qu'il se dégage des vapeurs provenant de la destruction du papier. Quand la carbonisation du filtre est achevée, on enlève le couvercle pour que l'air puisse pénétrer dans le creuset, que l'on continue de maintenir incandescent jusqu'à ce que les dernières traces de charbon soient brûlées. Cependant, dans ces conditions, l'incinération s'effectuerait difficilement, parce que le creuset est entouré de toutes parts d'un courant ascendant d'air chaud dépouillé d'oxygène, qui empêche presque entièrement l'accès de l'air froid.

Pour obvier à cet inconvénient, il faut, au lieu de placer

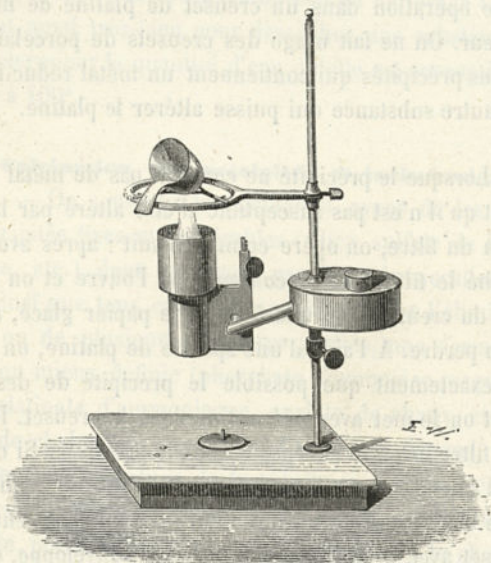


Fig. 51.

le creuset debout, le coucher presque sur le triangle, comme l'indique la figure 51, et mettre sur son bord infé-

rieur une lame mince de platine, dont l'extrémité un peu recourbée pénètre dans le creuset et dont l'autre s'appuie sur le support du triangle. Cette espèce de petit pont brise le courant d'air chaud et permet à l'air froid de s'introduire dans le creuset en passant le long de sa surface. Le charbon du filtre prend feu aussitôt qu'on le met en contact avec la lame de platine, et se trouve bientôt incinéré d'une manière complète (BERZELIUS).

74. La calcination du précipité et l'incinération du filtre doivent être effectuées séparément, toutes les fois que le précipité contient un métal réductible ou qu'il est en poudre assez ténue pour pouvoir être entraîné en partie par les produits de la combustion du papier. Dans ce cas, après avoir mis dans le creuset, comme il vient d'être dit, la majeure portion du précipité, on replie le filtre et on le froisse légèrement entre les doigts pour en détacher la portion qui y adhère encore et qu'on réunit à la première. On coupe alors le filtre en plusieurs morceaux, en ayant soin de placer au-dessous une feuille de papier glacé, et l'on brûle successivement chacun de ces fragments sur le couvercle du creuset, ou dans une petite capsule de platine ou de porcelaine que l'on chauffe au rouge; on opère d'ailleurs comme ci-dessus. Quand l'incinération est complète, on peut, suivant les cas, peser directement les cendres, ou les introduire dans le creuset contenant le précipité, que l'on calcine ensuite.

75. Quand on a affaire à des précipités qui ne sont pas tout à fait insolubles, tels que le phosphate ammoniacomagnésien, ils pénètrent dans les pores du papier, dont ils

rendent l'incinération très-difficile et fort longue. Ordinairement, on parvient à l'accélérer un peu en pressant les parties carbonisées contre la paroi incandescente du creuset, au moyen d'un fil de platine. Si ce moyen est insuffisant, on peut, dans certains cas, humecter le charbon du filtre avec de l'acide nitrique, puis évaporer et calciner, et réitérer ce traitement jusqu'à destruction complète du charbon. Au lieu d'acide nitrique, on emploie quelquefois du nitrate d'ammoniaque pour faciliter l'incinération du filtre. Dans ce but, on verse ce sel dissous dans l'eau sur le précipité lavé, avant de le dessécher; par là il se trouve, après la dessiccation, uniformément incorporé au papier et en active beaucoup la combustion (M. FRESSENIUS).

76. Lorsque l'incinération et la calcination sont achevées, on couvre le creuset, puis on le saisit avec une pincée à branches courbes pour le mettre sous une cloche en présence d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré. Quand il est tout à fait froid, on le pèse rapidement. S'il y a des inconvénients à calciner un précipité qu'on doit ensuite soumettre à un traitement ultérieur, il faut le dessécher aussi complètement que possible et le peser avec le filtre (71 et 71 bis). On en pèse ensuite une partie dans un creuset taré, on la fait rougir, et d'après la perte qu'elle éprouve, on calcule ce qu'aurait perdu la quantité totale qui se trouve dans le filtre. On emploie, d'ailleurs, rarement ce procédé à cause de la multiplicité des pesées qu'il exige.

DEUXIÈME PARTIE

ANALYSE MINÉRALE

77. Cette partie est consacrée à l'exposition des méthodes de séparation et de dosage 1° des métaux ou bases, 2° des métalloïdes ou des acides. On a pris en considération toutes les substances minérales dont il a été question dans l'analyse qualitative, et on les a groupées et classées d'après les mêmes principes. Après les procédés de dosage d'un corps se trouvent les méthodes à employer pour le séparer d'avec les corps qui précèdent; on indique ensuite les procédés généraux à l'aide desquels on sépare les substances appartenant à des groupes différents.

I

DOSAGE ET SÉPARATION DES MÉTAUX OU BASES.

PREMIER GROUPE.

Métaux dont les solutions acides précipitent par l'hydrogène sulfuré et dont les sulfures sont solubles dans les sulfures alcalins :

Or, Platine, Étain, Antimoine et Arsenic.

OR.

AU = 197.

DOSAGE.

78. L'or est toujours dosé à l'état métallique. Il peut être obtenu sous cette forme, soit par la calcination des ma-

tières ne contenant, à part l'or, aucune autre substance fixe, soit par l'action directe des corps réducteurs sur les solutions auriques.

Un grand nombre de corps, notamment les sels au minimum d'oxydation et les matières organiques, surtout en présence de la potasse, peuvent réduire l'or de ses solutions. Cependant, en analyse, on n'a recours qu'au sulfate de protoxyde de fer ou à l'acide oxalique qui donnent les résultats les plus satisfaisants.

La plupart des solutions auriques étant obtenues à l'aide de l'eau régale, contiennent de l'acide nitrique libre ; aussi est-il indispensable, dans ce cas, d'éliminer avec soin la totalité de cet acide avant d'opérer la réduction de l'or. Si l'on négligeait cette précaution, le métal précipité pourrait être redissous en partie à la faveur de l'eau régale. Pour chasser l'acide nitrique, il faut évaporer la solution jusqu'à consistance sirupeuse ; on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique, et l'on concentre de nouveau à un feu très-modéré et sans faire bouillir. On recommence cette addition d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que par la concentration il ne se dégage plus de chlore. Tout l'acide nitrique est alors détruit, et la solution étendue d'eau peut être soumise à l'action des corps réducteurs.

79. Réduction par le sulfate de protoxyde de fer. —

La liqueur, étant acidifiée par l'acide chlorhydrique, qui s'oppose à la formation d'un sous-sel de fer insoluble, est mélangée avec un excès d'une solution de sulfate de protoxyde de fer, et abandonnée ensuite pendant quelque temps dans un endroit chaud. De cette manière, l'or est complètement réduit à l'état métallique et se précipite sous la

forme d'une poudre brune. On recueille cette poudre sur un filtre, et on la lave avec soin; puis on dessèche le filtre et son contenu, on l'incinère et on pèse le résidu après l'avoir calciné sur une lampe à alcool (1).

80. Réduction par l'acide oxalique et les oxalates. — On verse dans la liqueur un excès d'une solution d'acide oxalique ou d'oxalate de potasse, et l'on abandonne le mélange dans un endroit chaud pendant un ou deux jours. L'acide oxalique étant transformé, dans cette réaction, en acide carbonique qui se dégage avec effervescence, il faut avoir soin d'opérer dans un vase couvert d'un entonnoir, afin que les projections ne puissent occasionner aucune perte. Le précipité métallique est ensuite recueilli et dosé comme dans le procédé précédent.

L'or est précipité avec une extrême lenteur, mais d'une manière complète, par l'acide oxalique. Le métal réduit n'apparaît pas sous la forme d'une poudre brune, comme cela a lieu dans la réduction par le sulfate de fer, mais sous celle de petites lamelles de couleur jaune qui adhèrent quelquefois avec assez de force aux parois du vase. Il est en général utile, dans l'application de ce procédé, que la liqueur contienne une quantité assez notable d'acide chlorhydrique libre, dont la présence s'oppose à la formation des oxalates insolubles.

81. Réduction du sulfure d'or par la chaleur. — L'hydrogène sulfuré précipite très-complètement l'or à l'état de

(1) Cette incinération peut, sans inconvénient, être effectuée dans des vases de platine, car la chaleur de la flamme d'une lampe à alcool, même à double courant d'air, n'est pas assez intense pour fondre l'or.

sulfure. Il suffit pour cela de faire passer un excès de ce gaz dans la liqueur froide, très-étendue et acidifiée préalablement par l'acide chlorhydrique. Comme, au sein même de la liqueur, le sulfure d'or ne tarde pas à se décomposer en or métallique et en acide sulfurique, il faut le recueillir rapidement sur un filtre, le laver et le dessécher. On incinère ensuite le filtre dans un creuset de platine et l'on calcine le précipité. Sous l'influence de la chaleur, tout le soufre se volatilise, et il ne reste plus que l'or métallique, dont on détermine le poids.

PLATINE.

Pt = 99.

DOSAGE.

82. L'état métallique est la seule forme sous laquelle on dose le platine. Bien que plusieurs substances puissent réduire, au sein d'une solution, le platine à l'état métallique, on n'a jamais recours, en analyse, à ce mode de précipitation. Pour doser le platine, on le précipite, soit à l'état de chloroplatinates d'ammoniaque ou de potasse, soit, dans quelques circonstances, à l'état de sulfure de platine. Par la simple calcination de ces précipités, on obtient ensuite le platine à l'état métallique.

Toutes les fois qu'un composé ne contient pas d'autre principe fixe que le platine, il suffit, pour doser ce métal, de calciner la matière et de déterminer le poids du résidu de mousse de platine.

83. Dosage du platine à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque. — Ce dosage du platine est celui auquel

on a le plus généralement recours; il donne de très-bons résultats, ordinairement un peu faibles, le chloroplatinate d'ammoniaque n'étant pas tout à fait insoluble dans l'alcool; on opère comme il suit. La solution platinique étant au besoin réduite par l'évaporation, on la mélange avec une solution très-concentrée de sel ammoniac et avec de l'alcool absolu en quantité suffisante pour précipiter complètement le sel double formé et l'excès de chlorhydrate d'ammoniaque. Le mélange est abandonné à lui-même pendant 24 heures environ, et, lorsque le précipité est bien rassemblé, on le recueille sur un filtre et on le lave avec de l'alcool à 80 centièmes additionné de quelques gouttes d'une solution de sel ammoniac. Les lavages terminés, on dessèche le filtre avec son contenu. Il est inutile de peser le chloroplatinate obtenu, dont le poids ne pourrait nullement servir à calculer celui du platine; ce sel est en effet toujours mélangé à une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque que les lavages à l'alcool ne peuvent enlever. Le précipité doit être détruit par la calcination; par là, il laisse un résidu de platine très-pur et en masse spongieuse dont on détermine le poids. Pour éviter toute perte dans cette calcination du chloroplatinate, il faut laisser le précipité dans le filtre, plier celui-ci et l'introduire dans un creuset de platine taré que l'on a soin de fermer avec son couvercle. Il faut chauffer avec beaucoup de ménagement au commencement de l'opération, et aussi longtemps qu'il se dégage des vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque. Quand celles-ci ont complètement disparu, on enlève le couvercle, on incline le creuset et on chauffe avec la lampe à double courant d'air jusqu'à incinération complète du filtre. Sans ces précautions, une certaine quantité de platine serait entraînée mécanique-

ment par les vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque.

84. Dosage du platine à l'état de chloroplatinate de potassium. — La liqueur étant concentrée par l'évaporation, s'il est nécessaire, on sature la majeure partie de l'acide libre avec de la potasse, puis on ajoute un léger excès de chlorure de potassium et une assez grande quantité d'alcool absolu. Après 24 heures, on recueille le précipité sur un filtre taré et on le lave avec de l'alcool à 70 centièmes; les lavages terminés, on dessèche à 100 degrés le filtre et le sel double qu'il contient, et on pèse le tout. En défalquant du poids total celui du filtre, on a celui du chloroplatinate de potassium. Mais ce dernier poids ne peut pas servir à calculer celui du platine. Il faut préalablement introduire dans un tube à boule, pesé vide, une certaine quantité du précipité, dont on détermine le poids par une seconde pesée. On a soin d'enlever et de refouler dans la boule, avec une barbe de plume, les petites quantités de sel qui ont pu rester adhérentes aux parois du tube. On peut aussi peser la matière dans une nacelle tarée que l'on introduit dans un tube droit étiré en pointe. On adapte alors ce tube D à un appareil à hydrogène (fig. 52) et on chauffe la partie où se trouve la nacelle jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique par l'extrémité effilée du tube; ce dont on s'assure facilement avec une baguette de verre mouillée avec de l'ammoniaque faible. Lorsque la décomposition est complète, on laisse refroidir, puis on enlève la nacelle et on lave à plusieurs reprises le résidu avec de l'eau que l'on décante avec précaution (1). Tout le chlorure

(1) L'appareil décrit plus loin, au dosage du cobalt, où la réduction est effectuée dans un creuset, convient également dans ce cas.

de potassium ayant été enlevé par ces lavages, on chauffe de nouveau le résidu de platine dans le courant d'hydrogène, afin de le dessécher plus rapidement. Après le refroidisse-

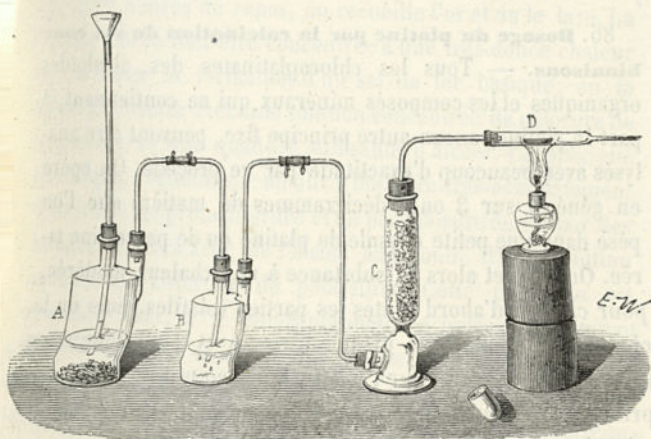


Fig. 52.

ment on pèse le tube ; l'excès de ce poids sur celui du tube vide donne la quantité de platine contenue dans la portion du précipité soumis à l'analyse.

85. Dosage du platine par le sulfure de platine. — On traite la solution platinique par un courant d'hydrogène sulfuré. Si elle est concentrée, il suffit de la mélanger avec la solution aqueuse de ce gaz. La liqueur devient brune, mais le précipité n'apparaît pas immédiatement ; on avorise sa séparation par une douce chaleur, que l'on augmente graduellement jusqu'à déterminer l'ébullition. On recueille le précipité sur un filtre, on le lave à l'eau, et après l'avoir desséché, on incinère le filtre et on transforme,

par la calcination, le sulfure en platine métallique dont on détermine le poids. Ce procédé donne des résultats très-exacts.

86. Dosage du platine par la calcination de ses combinaisons. — Tous les chloroplatinates des alcaloïdes organiques et les composés minéraux qui ne contiennent, à part le platine, aucun autre principe fixe, peuvent être analysés avec beaucoup d'exactitude par ce procédé. On opère en général sur 3 ou 4 décigrammes de matière que l'on pèse dans une petite capsule de platine ou de porcelaine tarée. On soumet alors la substance à une chaleur modérée, pour chasser d'abord toutes les parties volatiles, puis on la chauffe graduellement jusqu'au rouge et aussi longtemps qu'il est nécessaire pour l'incinération complète de tous les principes combustibles. Après le refroidissement on détermine le poids du résidu de platine.

SÉPARATION.

87. Platine et or.

1° Pour séparer ces deux métaux l'un d'avec l'autre, on ajoute de l'alcool à leur solution concentrée dans l'eau régale et on précipite le platine par le chlorhydrate d'ammoniaque, ou mieux par le chlorure de potassium. Le chloroplatinate obtenu doit être soumis au traitement décrit au dosage du platine (83 et 84). On détermine l'or dans la liqueur filtrée en précipitant ce métal par le protosulfate de fer ou par l'acide oxalique, après avoir chassé par une douce chaleur la majeure partie de l'alcool (79 et 80).

2° Un autre mode de séparation consiste à mélanger la solution des deux métaux dans l'eau régale avec une solution

de protochlorure de fer récemment préparée. Ce réactif précipite l'or à l'état métallique, mais il n'exerce aucune action sur le platine, qui reste en totalité dans la dissolution. Après 12 heures de repos, on recueille l'or et on le lave. La liqueur filtrée doit être concentrée à une très-douce chaleur afin d'éviter la formation d'un sel de fer basique; on la mélange ensuite avec une solution concentrée de chlorure de potassium et une quantité suffisante d'alcool. Le précipité platinique, recueilli sur un filtre, doit être très-complètement débarrassé de protochlorure et de perchlorure de fer par des lavages réitérés avec de l'alcool additionné d'une solution aqueuse de chlorure de potassium. Cette condition est essentielle, car, si le chloroplatinate de potassium retenait des sels de fer, il donnerait par la calcination dans un courant d'hydrogène du platine mélangé avec du fer métallique. Ce dernier métal ne peut pas, dans ces circonstances, être dissous par les acides; il faudrait, pour l'enlever, faire fondre le résidu avec du bisulfate de potasse. Ce procédé donne de très-bons résultats.

3° Le platine pur n'est pas attaqué par l'acide nitrique, mais il se dissout entièrement dans cet acide quand il est allié à la fois à l'or et à une quantité suffisante d'argent. Cette propriété peut être mise à profit pour séparer le platine d'avec l'or. On ajoute à l'alliage trois fois son poids d'argent, et on le coupelle avec huit fois son poids de plomb. On traite le bouton de retour par l'acide nitrique de 1,20; l'or seul reste pour résidu (voy. plus bas *Coupeellation*).

ÉTAIN.

$$\text{Sn} = 59.$$

DOSAGE.

88. L'étain est toujours dosé sous forme d'acide stannique (SnO^2); 100 parties d'acide stannique représentent 78,38 parties d'étain. Le grillage ou la simple calcination peut être appliqué à toutes les combinaisons de l'étain ne contenant, à part l'acide stannique, aucun autre principe fixe.

1° Les alliages de l'étain avec la plupart des métaux dont les nitrates sont solubles dans l'eau peuvent être soumis à l'action de l'acide nitrique, qui transforme l'étain en acide stannique. On opère comme il suit. L'alliage étant divisé en fragments aussi petits que possible, on en introduit une quantité pesée dans un ballon assez spacieux et on l'attaque avec de l'acide nitrique pur, d'une densité de 1,3, surtout entièrement exempt d'acide chlorhydrique. On ajoute l'acide par petites portions jusqu'à ce que, après une digestion à une douce chaleur, il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes. On étend ensuite avec de l'eau, on chauffe, puis on recueille le résidu d'acide stannique sur un filtre; après l'avoir lavé d'une manière complète à l'eau bouillante, on dessèche le filtre et son contenu, puis on calcine l'acide stannique dans un creuset de porcelaine et on incinère le filtre. Cette méthode s'applique à la séparation de l'étain d'avec le cuivre, le plomb, le bismuth, l'argent, le cadmium et le zinc.

2° Une méthode d'une application tout à fait générale

et qui convient pour le dosage de l'étain existant dans une solution sous une forme quelconque, au maximum ou au minimum, à l'état de chlorure ou sous celui d'oxyde, consiste à précipiter le métal par l'hydrogène sulfuré et à transformer ensuite par le grillage le sulfure en acide stannique. La solution doit être acide; lorsqu'elle est alcaline et contient un stannate alcalin, on ajoute de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante seulement pour qu'elle rougisse fortement le papier de tournesol, et sans chercher à redissoudre le précipité d'oxyde d'étain. On fait alors passer lentement un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur, jusqu'à ce qu'elle répande l'odeur de ce gaz. Le bisulfure jaune d'étain (SnS^2) qui prend ainsi naissance se dépose avec assez de lenteur. Si la liqueur tient en suspension de l'acide stannique précipité par l'acide chlorhydrique, celui-ci se transforme également, peu à peu, en bisulfure d'étain. Lorsque la précipitation est terminée, il faut exposer la liqueur à l'air jusqu'à ce qu'elle ait perdu l'odeur de l'hydrogène sulfuré, car ce gaz retient en dissolution des traces de bisulfure d'étain. On recueille ensuite le sulfure jaune sur un filtre, on le lave avec soin, puis on le dessèche incomplètement et on l'introduit encore humide dans un creuset de porcelaine (1). On incline le creuset et on chauffe d'abord très-moderément. (Une trop forte chaleur pourrait volatiliser partiellement le sulfure, dont les vapeurs s'enflamment alors au contact de l'air et se convertissent en oxyde.) Le soufre brûle et l'étain se transforme en bioxyde. Le grillage est terminé lorsqu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux. Pour

(1) Le sulfure d'étain tout à fait sec a l'inconvénient de décrépiter sous l'influence de la chaleur.

chasser les traces d'acide sulfurique qui ont pu prendre naissance, on introduit dans le creuset un fragment de carbonate d'ammoniaque que l'on élimine par une forte calcination au contact de l'air. On incinère ensuite le filtre et on pèse le résidu.

Les solutions stanniques contenant de l'acide chlorhydrique ne doivent jamais être concentrées par l'évaporation, car dans ce cas il se volatilise toujours une certaine quantité de chlorure d'étain.

3° L'acide stannique naturel, ou celui qui a subi une forte calcination, est insoluble dans les acides. On peut l'analyser en le transformant en stannate de potasse par la fusion avec de l'hydrate de potasse dans un creuset d'argent, mais il vaut mieux avoir recours au procédé suivant. L'acide stannique, réduit en poudre impalpable par lévigation, est mélangé dans un creuset de porcelaine avec 3 parties de carbonate de soude sec et 3 parties de soufre. On ferme le creuset avec son couvercle et on chauffe le mélange sur la lampe jusqu'à ce que tout l'excédant du soufre soit volatilisé et que le résidu soit en fusion parfaite. On découvre alors le creuset, et, lorsqu'il est tout à fait refroidi, on le plonge dans un vase contenant de l'eau. Si l'acide stannique est pur, la matière se dissout en totalité; dans le cas contraire, on filtre la liqueur pour séparer les sulfures insolubles, puis on précipite le sulfure d'étain par l'acide chlorhydrique étendu.

4° Toutes les combinaisons de l'acide stannique avec les alcalis, les stannates proprement dits, peuvent être analysées très-commodément par le procédé suivant, qui repose sur la volatilité du chlorure d'étain. La combinaison étant calcinée et pulvérisée, on en pèse une certaine quantité que

On mélange dans un creuset de porcelaine avec environ 5 fois son poids de chlorhydrate d'ammoniaque. On chauffe alors le creuset et on mélange de nouveau le résidu avec du sel ammoniac. On recommence cette opération jusqu'à ce que le creuset n'éprouve plus de perte de poids, ce qui arrive en général après la troisième calcination avec le sel ammoniac. Alors tout l'étain a été volatilisé à l'état de bichlorure d'étain, et l'alcali, transformé en chlorure, constitue le résidu. Il faut, dans ces calcinations, modérer la température de façon à ne pas fondre le résidu, afin qu'il puisse être mélangé facilement avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

ANTIMOINE.

 $Sb = 122.$

DOSAGE.

89. L'antimoine est généralement précipité de ses solutions à l'état de sulfure orangé, et pesé sous cette forme. Dans quelques cas cependant, notamment dans la séparation de l'étain d'avec l'antimoine, on le dose aussi à l'état métallique et à l'état d'antimoniate de soude; il peut encore être pesé sous forme d'antimoniate d'oxyde.

90. **Dosage de l'antimoine à l'état de sulfure.** — Les solutions d'antimoine sont ordinairement très-acides et se troublent par l'addition de l'eau; il faut, dans ce cas, les mélanger avec une quantité d'acide tartrique suffisante pour qu'étendues elles conservent leur limpidité. On sursature alors la liqueur, qui doit toujours contenir de l'acide chlorhydrique libre, par un courant d'hydrogène sulfuré, puis on

recouvre le vase avec une plaque de verre et on l'abandonne dans un endroit modérément chauffé jusqu'à ce que le précipité se soit bien rassemblé. Le sulfure est ensuite recueilli sur un filtre pesé, lavé d'une manière complète, et desséché à 100 degrés. Après le refroidissement, on pèse le filtre et son contenu, dont on défalque le poids du filtre.

Lorsque le sulfure d'antimoine se trouve dans une liqueur alcaline à l'état de sulfantimoniate, on le précipite par de l'acide chlorhydrique étendu et on le dose ensuite comme il vient d'être dit.

En général le poids du sulfure d'antimoine obtenu par l'une ou l'autre de ces méthodes ne peut pas servir à calculer directement celui de l'antimoine ou des combinaisons de ce métal; ce sulfure est fréquemment mélangé avec une quantité indéterminée de soufre libre provenant de la décomposition de l'hydrogène sulfuré ou des sulfures alcalins par les acides. Le sulfure d'antimoine est ordinairement pur quand il a été précipité, par l'hydrogène sulfuré, d'une liqueur étendue ne contenant pas une trop grande quantité d'acide chlorhydrique libre. Cependant, avant de le considérer comme tel, il ne faut jamais négliger, après la pesée, d'en dissoudre une petite portion dans l'acide chlorhydrique bouillant. S'il est tout à fait pur, on obtient une liqueur parfaitement limpide et il ne reste aucun résidu; mais s'il est mélangé avec du soufre libre, celui-ci reste en suspension dans le liquide. Il faut, dans ce dernier cas, soumettre le sulfure d'antimoine à l'analyse et en déterminer la composition exacte.

91. La composition du sulfure d'antimoine mélangé de soufre peut être déterminée par l'un des trois procédés suivants :

1° *Détermination totale du soufre.* — On introduit dans un ballon un poids déterminé de sulfure, et on le traite, avec précaution, par de l'acide nitrique fumant, qu'il ne faut introduire que par petites portions à la fois, l'action étant très-vive. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique concentré et on laisse digérer jusqu'à ce que tout le soufre et tout l'antimoine se soient dissous. On mélange alors la liqueur avec de l'acide tartrique en quantité suffisante pour que l'addition d'une grande quantité d'eau ne détermine aucun trouble. Cependant une certaine quantité de soufre peut échapper à l'action oxydante de l'acide nitrique et communiquer à la solution un trouble laiteux. Il faut, dans ce cas, recueillir ce soufre sur un filtre taré, le laver et en déterminer le poids après l'avoir desséché à 100 degrés. Pour déterminer le soufre qui se trouve à l'état d'acide sulfurique dans la liqueur étendue, on ajoute à celle-ci un léger excès de chlorure de baryum et l'on détermine le poids du sulfate de baryte ainsi précipité. Ce poids sert à calculer la quantité de soufre contenue dans la portion du précipité soumise à l'analyse, et par suite dans la totalité du sulfure d'antimoine recueilli.

2° *Détermination directe de l'antimoine.* — Lorsqu'on chauffe du sulfure d'antimoine dans un courant d'hydrogène, tout le soufre est éliminé et le métal reste pour résidu. Pour analyser, d'après ce procédé, le sulfure d'antimoine mélangé de soufre, on en place une quantité déterminée dans un tube à boule que l'on adapte à un appareil à hydrogène (fig. 52, p. 133). Quand l'appareil est rempli de gaz, on chauffe la boule avec une lampe à alcool, très-modérément d'abord, et l'on élève peu à peu la température jusqu'à fondre l'antimoine métallique.

3° Au lieu de chauffer le sulfure dans un courant d'hydrogène, on peut le chauffer dans un courant de gaz carbonique; dans ce cas, on n'élimine que le soufre libre avec lequel il est mélangé. L'opération est terminée lorsqu'il ne se dégage plus de soufre et que le sulfure orangé est devenu noir.

92. Dosage de l'antimoine à l'état d'antimoniate d'oxyde. — La plupart des analyses nécessitent la séparation de l'antimoine sous la forme de sulfure. Mais, au lieu de peser directement le précipité obtenu, qui peut contenir des quantités très-variables de soufre, il vaut mieux le transformer en antimoniate d'oxyde, Sb^2O^3 , dont la composition est parfaitement constante. Cet oxyde, étant d'ailleurs fixe et inaltérable au feu, convient tout particulièrement pour le dosage de l'antimoine. La quantité du métal s'obtient en multipliant le poids trouvé de l'oxyde par 0,7922.

Avant de convertir le sulfure d'antimoine en antimoniate d'oxyde; il est nécessaire de lui enlever le soufre libre au moyen du sulfure de carbone. Dans ce but, on dessèche complètement le filtre et son contenu, sans le sortir de l'entonnoir, et l'on y verse ensuite 10 à 12 grammes de sulfure de carbone qu'on a soin de faire repasser huit à dix fois sur le précipité. Le sulfure d'antimoine, étant alors suffisamment dépouillé de soufre libre, on l'oxyde par l'action de l'acide nitrique, ou par la calcination avec de l'oxyde de mercure.

a. Oxydation par l'acide nitrique. — On met le sulfure dans un creuset de porcelaine taré, et, après l'avoir humecté uniformément avec quelques gouttes d'acide nitrique ordinaire (d'une densité de 1,42), on y ajoute huit à dix fois son

poids d'acide nitrique fumant. On couvre ensuite le creuset, et l'on évapore peu à peu l'acide à la chaleur du bain-marie; par là, le soufre se sépare en poudre très-fine et s'oxyde rapidement d'une manière complète.

Le résidu blanc, qui se trouve alors dans le creuset, est un mélange d'acide antimonique et d'acide sulfurique, qu'on transforme, aisément et sans perte, en antimoniate d'oxyde pur, par la calcination.

Il ne faut pas chercher à oxyder le sulfure d'antimoine au moyen de l'acide nitrique ordinaire d'une densité de 1,42; cette oxydation serait très-incomplète et occasionnerait une perte (1). Mais il est utile d'humecter le précipité avec cet acide pour empêcher qu'il ne s'enflamme au contact de l'acide nitrique fumant.

b. Oxydation par l'oxyde de mercure. — Il se produit une vive déflagration quand on calcine du sulfure d'antimoine avec de l'oxyde de mercure en quantité strictement nécessaire pour l'oxyder complètement. La réaction s'effectue au contraire avec calme si l'oxyde de mercure se trouve en très-grand excès dans le mélange. D'après cela, on peut facilement transformer le sulfure d'antimoine en oxyde, en le chauffant, dans un creuset de porcelaine, avec 30 ou 40 fois son poids d'oxyde de mercure pur. On place le creuset,

(1) L'acide nitrique ordinaire, d'une densité de 1,42 ($\text{NO}^5,5\text{HO}$), bouillant à 123 degrés, a l'inconvénient de déterminer la fusion du soufre. Dans cet état, le soufre est très-rebelle à l'action de l'acide nitrique; une partie échappe toujours à l'oxydation et réagit, pendant la calcination, sur l'oxyde d'antimoine. D'un autre côté, l'acide de cette concentration ne transforme jamais tout l'oxyde d'antimoine en acide antimonique, et il se volatilise alors une quantité notable de sulfate d'antimoine. On évite toutes ces causes d'erreurs par l'emploi de l'acide fumant, qui bout à 86 degrés et dont l'action oxydante est bien plus énergique.

sans le couvrir, sur une lampe à double courant d'air, et on le chauffe avec ménagement jusqu'au moment où l'oxydation se manifeste par l'apparition subite d'un nuage gris de vapeurs mercurielles. Quand ces vapeurs ont cessé de se dégager, on élève la température, en ayant soin toutefois que les gaz réducteurs ne puissent pas pénétrer dans le creuset. Enfin, pour chasser les dernières traces d'oxyde de mercure, qui sont retenues avec beaucoup de force, on donne un bon coup de feu en portant dans la flamme le vent du soufflet d'une lampe d'émailleur (51). Après le refroidissement on pèse le creuset, puis on le calcine de nouveau, et l'on recommence cette opération jusqu'à ce que le poids en reste constant. L'oxyde d'antimoine ainsi obtenu est à l'état d'une poudre blanche, très-tendre, qui n'adhère nullement aux parois du creuset.

L'oxyde de mercure dont on fait usage est l'oxyde jaune que l'on obtient en précipitant, par la potasse, une solution de bichlorure ou de nitrate de bioxyde de mercure. Ce produit, même quand il a été lavé avec le plus grand soin, retient toujours quelques millièmes de matières fixes qu'il faut déterminer une fois pour toutes et défalquer du poids trouvé d'oxyde d'antimoine (M. BUNSEN).

SÉPARATION.

93. **Étain et antimoine.**

La séparation de l'étain d'avec l'antimoine présente de grandes difficultés, elle n'est même jamais très-rigoureuse. Nous allons passer en revue les procédés usités pour l'analyse des alliages de ces deux métaux.

1° On dissout un poids déterminé de l'alliage dans l'acide

chlorhydrique, auquel on ajoute, peu à peu, de l'acide nitrique. Lorsque la dissolution est complète, on introduit dans la liqueur une lame d'étain pur, et l'on fait bouillir jusqu'à ce que la totalité de l'antimoine se soit précipitée sous la forme d'une poudre noire. On recueille ensuite l'antimoine sur un filtre taré, on le lave avec soin, et on le pèse après l'avoir desséché à 100 degrés. L'étain est déterminé par différence (GAY-LUSSAC).

2^o Pour déterminer directement chacun des deux métaux, on opère comme il suit. L'alliage, divisé en fragments aussi petits que possible, est placé dans une capsule de porcelaine et traité avec précaution par l'acide nitrique pur et concentré. Lorsque l'oxydation est terminée, on évapore à siccité et on calcine légèrement le résidu; celui-ci est introduit ensuite dans un creuset d'argent et fondu avec un grand excès d'hydrate de soude. Après le refroidissement, on fait détremper la masse fondue avec de l'eau, on la détache complètement du creuset, et on la fait digérer, dans un vase à précipités, avec de l'eau à laquelle on a ajouté le tiers de son volume d'alcool très-concentré. De cette manière l'antimoniate de soude, complètement insoluble, se sépare, tandis que le stannate de soude, le carbonate de soude qui peut avoir pris naissance et l'hydrate de soude en excès, restent en dissolution dans l'alcool faible. Lorsque la liqueur est devenue tout à fait limpide, on recueille le précipité sur un filtre et on le lave d'abord avec un mélange de volumes égaux d'eau et d'alcool, puis, en dernier lieu, avec de l'alcool plus concentré.

La solution alcaline est maintenue en ébullition pour chasser l'alcool, et mélangée ensuite avec de l'eau. Après l'avoir alors sursaturé avec de l'acide sulfurique étendu,

on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure d'étain ainsi obtenu est recueilli sur un filtre, lavé, puis transformé en acide stannique par le procédé indiqué au dosage de l'étain (88, 2°).

Pour doser l'antimoine, on enlève du filtre, à l'aide d'une spatule, la plus grande portion de l'antimoniate de soude, et on l'introduit dans un verre. On verse alors sur le filtre un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide tartrique, et l'on recueille le liquide filtré dans le verre contenant l'antimoniate de soude. Lorsque le sel s'est complètement dissous dans la liqueur acide et que le filtre a été épuisé par des lavages à l'eau, on précipite l'antimoine par l'hydrogène sulfuré. Le précipité obtenu est ensuite traité par l'un des procédés décrits au dosage de l'antimoine (90, 91 et 92).

3° On peut également recueillir l'antimoniate de soude sur un filtre préalablement taré. Après le lavage, on le dessèche à 100 degrés et on en détermine le poids. Puis on en prend une quantité déterminée que l'on mélange dans un creuset de porcelaine avec du chlorhydrate d'ammoniaque. Par la calcination de ce mélange, le sel est transformé en chlorure d'antimoine qui est complètement volatilisé, et en chlorure de sodium qui reste pour résidu. On recommence cette opération plusieurs fois, jusqu'à ce que le poids du creuset n'éprouve plus de variation. Le poids du chlorure de sodium qui reste pour résidu sert à calculer celui de l'antimoine.

ARSENIC.

As = 75.

94. La plupart des combinaisons arsenicales, insolubles dans l'eau et dans l'acide nitrique, sont attaquées à chaud

par l'eau régale; la solution contient alors de l'acide arsénique. Quelques arsénites et arséniates naturels doivent être désagrégés par la fusion avec le carbonate de soude. Les arséniures naturels qui résistent à l'action de l'eau régale sont à fondre avec un mélange de nitrate de potasse et de carbonate de soude. On obtient ainsi de l'arséniate alcalin que l'on sépare par l'eau de l'oxyde insoluble.

DOSAGE.

95. L'arsenic peut être dosé sous la forme d'arséniate de plomb, d'arséniate ammoniaco-magnésien, d'arséniate de fer et de sulfure d'arsenic.

1° Dosage de l'arsenic à l'état d'arséniate de plomb.

— Ce mode de dosage n'est applicable que dans le cas où les acides de l'arsenic, dissous dans l'eau ou dans l'acide nitrique, ne se trouvent en présence d'aucune substance fixe par elle-même ou susceptible de le devenir en se combinant à l'oxyde de plomb (acides sulfurique, chlorhydrique, etc.). Quand une solution ne contient que de l'acide arsénique, on l'évapore par petites portions dans une capsule tarée (de platine ou de porcelaine), contenant une quantité déterminée d'oxyde de plomb. Il faut environ 5 ou 6 parties d'oxyde de plomb pour une partie d'acide arsénique; cet oxyde doit être très-pur et récemment préparé par la calcination du nitrate. Après avoir évaporé avec précaution tout le liquide, on chauffe lentement et graduellement le résidu et on le maintient pendant quelque temps au rouge naissant. Après le refroidissement on détermine le poids du résidu, dont on retranche celui de l'oxyde de

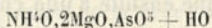
plomb pour avoir la quantité d'acide arsénique. Cette méthode donne des résultats très-exacts et doit, autant que possible, être employée de préférence à toute autre.

Lorsque l'arsenic est à l'état d'acide arsénieux, il faut mélanger la liqueur avec de l'acide nitrique et l'évaporer ensuite, comme précédemment, sur un excès d'oxyde de plomb. Comme le résidu de l'évaporation contient du nitrate de plomb qui décrépite en se décomposant, il doit être calciné avec beaucoup de précaution dans un creuset couvert. On obtient ainsi de l'arséniate de plomb mélangé à de l'oxyde de plomb en excès; en retranchant du poids total du résidu celui de l'oxyde de plomb employé, on aura le poids de l'acide arsénique.

2° Dosage de l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniacomagnésien. — Cette méthode, qui est d'un emploi très-général et donne de forts bons résultats, exige que l'arsenic soit à l'état d'acide arsénique. Lorsqu'il est à l'état d'acide arsénieux, on le transforme en acide arsénique, en ajoutant à la solution, mélangée avec de l'acide chlorhydrique et légèrement chauffée dans un grand ballon, du chlorate de potasse par très-petites portions à la fois, jusqu'à ce que la liqueur répande l'odeur de l'acide chloreux. On abandonne ensuite le ballon dans un endroit chaud jusqu'à ce que l'odeur de l'acide chloreux se soit presque entièrement dissipée.

La solution contenant l'acide arsénique est d'abord mélangée avec un excès d'ammoniaque, qui ne doit y produire aucun trouble, même après quelque temps. On ajoute ensuite un léger excès d'une solution de sulfate de magnésie, préalablement mélangée avec du chlorhydrate

d'ammoniaque en quantité suffisante pour que la magnésie ne soit plus précipitée par l'ammoniaque. L'acide arsénique est ainsi précipité en totalité à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien insoluble. On abandonne la liqueur au repos pendant 12 heures, afin de laisser le précipité se bien rassembler, on le recueille ensuite sur un filtre desséché et taré, et, après l'avoir complètement lavé avec de l'eau ammoniacale, on le dessèche à 100 degrés et on le pèse. La composition de l'arséniate ammoniaco-magnésien desséché à 100 degrés est représentée par la formule :



Il renferme 62,9 p. 100 d'acide arsénique.

Ce sel ne peut pas être transformé, par la calcination, en arséniate de magnésie, car l'arsenic serait réduit en partie, et volatilisé.

3° Dosage de l'arsenic à l'état d'arséniate de fer. —

a. Procédé de M. Berthier. — Cette méthode peut être employée toutes les fois que l'arsenic se trouve à l'état d'acide arsénique dans une liqueur ne contenant pas d'autres bases que les alcalis. Lorsqu'on a de l'acide arsénieux, il faut préalablement le transformer en acide arsénique en le faisant bouillir avec de l'eau régale ou avec de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse.

On commence par dissoudre dans l'acide nitrique un poids exactement déterminé de fer métallique, du fil de clavecin par exemple, et l'on mélange la solution obtenue avec la liqueur contenant l'acide arsénique, puis on ajoute un excès d'ammoniaque. L'oxyde de fer précipité entraîne

la totalité de l'acide arsénique à l'état d'arséniate de fer basique. Il est important que l'oxyde de fer soit en excès considérable, sans cela le précipité présenterait une consistance gélatineuse et ne pourrait pas être lavé d'une manière complète. Pour 2 parties d'acide arsénique, que l'on suppose exister dans la liqueur, il faut employer au moins une partie de fer métallique. On reconnaît d'ailleurs que la quantité d'oxyde de fer est suffisante, à la couleur du précipité, qui doit être rouge-brun. On abandonne le précipité au repos dans un endroit chaud, et lorsqu'il est bien rassemblé, on le recueille sur un filtre, on le lave complètement et on le dessèche. On le calcine ensuite à une chaleur très-modérée au commencement, afin que l'ammoniaque soit expulsée sans exercer d'action réductrice sur l'acide arsénique, puis on chauffe jusqu'au rouge intense. Après le refroidissement, on pèse le précipité, dont il suffit de retrancher le poids connu de l'oxyde de fer pour avoir celui de l'acide arsénique. On admet que 100 parties de fil de clavecin fournissent 142,6 parties de sesquioxyde de fer.

b. Procédé de M. Kobell. — Lorsque l'acide arsénique se trouve dans une liqueur en présence d'alcalis terreux ou d'autres oxydes métalliques qui ne soient pas précipités à froid par le carbonate de baryte, on peut encore le doser à l'état d'arséniate de fer, en modifiant comme il suit le procédé décrit. Après avoir mélangé la liqueur avec la solution d'un poids déterminé de fer dans l'acide nitrique, au lieu de précipiter le liquide par l'ammoniaque, on le met en digestion à froid, pendant plusieurs heures, avec un excès de carbonate de baryte. Il se forme ainsi un précipité contenant la totalité de l'oxyde de fer et de l'acide arsénique mélangé avec l'excès de carbonate de baryte. On le lave à

l'eau, d'abord par décantation, puis sur un filtre, ensuite on le dessèche et on le pèse après l'avoir, pendant longtemps, calciné à une chaleur modérée. Après cela, on dissout le résidu de la calcination dans l'acide chlorhydrique, on étend d'eau la liqueur et on précipite la baryte par l'acide sulfurique. Le poids du sulfate de baryte obtenu sert à calculer celui du carbonate de baryte. Pour avoir la quantité d'acide arsénique, il suffit alors de retrancher du poids total du résidu, les poids connus de l'oxyde de fer et du carbonate de baryte. — Ce procédé n'est applicable qu'autant que la liqueur ne contient pas d'acide sulfurique. S'il en était autrement, il faudrait, avant de la précipiter par le carbonate de baryte, éliminer cet acide par le chlorure de baryum.

4° Dosage de l'arsenic à l'état de sulfure. — Ce dosage de l'arsenic est tout à fait général; il peut être appliqué à toutes les solutions arsenicales sans exception. Les liqueurs qui contiennent de l'acide arsénieux donnent immédiatement avec l'hydrogène sulfuré un précipité jaune de sulfure d'arsenic. Il n'en est pas de même avec les solutions de l'acide arsénique. Cet acide n'est décomposé par l'hydrogène sulfuré qu'avec une extrême lenteur, et la précipitation du sulfure, quelquefois incomplète, présente beaucoup de difficultés. Aussi, lorsqu'on a affaire à de l'acide arsénique, est-il toujours nécessaire de le transformer en acide arsénieux avant de le traiter par l'hydrogène sulfuré. On y parvient facilement en mélangeant la liqueur dans un ballon, avec un excès d'une solution aqueuse d'acide sulfureux; le ballon étant ensuite maintenu dans une position inclinée pour éviter les pertes dues aux projections, on le chauffe très-moderément et sans déterminer l'ébullition, jusqu'à ce

que le liquide n'exhale plus l'odeur de l'acide sulfureux.

Pour opérer la précipitation du sulfure d'arsenic, on introduit la liqueur dans un flacon pouvant boucher à l'émeri, et après l'avoir légèrement acidifié par l'acide chlorhydrique, on la sursature par l'hydrogène sulfuré. On l'abandonne ensuite au repos pendant une heure, puis on fait passer dans le liquide un courant d'acide carbonique lavé jusqu'à expulsion complète de l'hydrogène sulfuré. On laisse alors le précipité se rassembler, on le recueille sur un filtre taré, et, après l'avoir complètement lavé, on le dessèche à 100 degrés et on le pèse. La composition de ce sulfure est exprimée par la formule AsS^3 .

Lorsque la liqueur arsenicale contient des sels de fer au maximum, des chromates ou toute autre substance qui décompose l'hydrogène sulfuré, il est clair que le précipité de sulfure d'arsenic sera mélangé avec une quantité variable de soufre libre. Il faut, dans ce cas, faire l'analyse de ce précipité et déterminer directement, soit la quantité de soufre, soit celle d'arsenic qu'il contient.

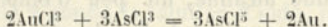
On détermine le soufre identiquement par le même procédé que celui qui a été décrit pour l'analyse du sulfure d'antimoine (91); c'est-à-dire, on transforme par l'acide nitrique fumant le soufre en acide sulfurique que l'on dose ensuite à l'état de sulfate de baryte. Le poids du sulfate de baryte obtenu sert à calculer celui du soufre.

La détermination directe de l'arsenic ne présente pas de difficulté, car il est inutile de connaître le poids du précipité de sulfure. On recueille ce précipité sur un filtre; après les lavages on l'introduit (avec le filtre) dans un grand ballon, et on le traite, avec le concours d'une douce chaleur, par l'acide nitrique et le chlorate de potasse jusqu'à

ce que l'arsenic soit complètement dissous. On étend alors la liqueur, on la filtre, on épuise le filtre avec de l'eau, et on détermine dans la liqueur limpide l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien (95, 2°).

L'analyse du précipité, fondée sur l'action de l'ammoniaque caustique, qui ne dissout que le sulfure d'arsenic et laisse le soufre libre pour résidu, ne peut fournir que des résultats approximatifs, car le soufre est légèrement soluble dans une solution ammoniacale de sulfure d'arsenic.

5° Méthode indirecte. — Cette méthode, dont l'emploi est surtout avantageux pour l'analyse des mélanges d'acide arsénieux et d'acide arsénique, repose sur l'action réciproque du chlorure d'or et de l'acide arsénieux. Lorsqu'on mélange une solution aurique avec une liqueur contenant de l'acide arsénieux, cet acide est transformé en acide arsénique et l'or est précipité à l'état métallique :

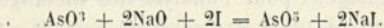


Le poids de l'or précipité peut donc servir à calculer celui de l'acide arsénieux; 100 parties d'or métallique correspondent à 75,4 p. d'acide arsénieux.

Ce n'est pas cependant le chlorure d'or que l'on emploie pour cette détermination, mais une solution de chlorure double d'or et de soude, ou d'or et d'ammoniaque. On ajoute un excès de cette solution à la liqueur arsénieuse, laquelle peut sans inconvénient contenir un grand excès d'acide chlorhydrique, mais doit être entièrement exempte d'acide nitrique ou de tout autre corps oxydant. Ce mélange doit être abandonné dans un vase couvert, pendant plusieurs jours, à la température ordinaire si les liqueurs sont

concentrées, ou dans un endroit modérément chaud si elles sont étendues. L'or précipité adhère ordinairement aux parois du vase; il faut le détacher soigneusement, le recueillir sur un filtre et le traiter d'après le procédé décrit au dosage de l'or (78 et suiv.). Quant à la liqueur filtrée, il faut la mettre de côté et vérifier si après plusieurs jours elle n'a pas fourni un nouveau précipité d'or métallique.

6° Dosage des liqueurs titrées. — L'iode transformé instantanément, au sein d'une liqueur alcaline, l'acide arsénieux en acide arsénique :



Cette réaction permet de doser très-exactement l'acide arsénieux à l'aide d'une liqueur titrée d'iode dissous dans l'iodure de potassium. On peut saisir avec précision la fin de l'opération, en ajoutant à la solution arsénieuse, préalablement rendue alcaline, un peu d'empois d'amidon : tant que la liqueur contient de l'acide arsénieux, elle reste incolore; mais aussitôt que l'oxydation est complète, elle se colore en bleu intense par la plus petite quantité d'iode ajouté en excès.

Ce procédé exige que la solution à analyser soit alcaline; si elle était acide, l'oxydation de l'acide arsénieux s'effectuerait lentement et d'une manière incomplète; elle ne doit d'ailleurs contenir aucune autre substance sur laquelle l'iode réagisse (sulfites, hyposulfites), ou qui puisse décomposer l'iodure de potassium et mettre de l'iode en liberté.

Pour préparer la liqueur titrée, on dissout un poids déterminé d'iode dans une solution d'iodure de potassium,

que l'on amène ensuite à un volume déterminé par une addition d'eau convenable. On connaît alors la quantité d'iode qui se trouve dans un volume donné de cette liqueur, et par suite la quantité d'acide arsénieux auquel correspond ce volume; car 252 parties d'iode ou 2 équivalents transforment 99 parties ou un équivalent d'acide arsénieux en acide arsénique. Toutefois, la composition de cette liqueur s'altère rapidement par suite de la volatilisation de l'iode : aussi est-il nécessaire d'en déterminer le titre exact, avant chaque analyse, au moyen d'une solution titrée d'acide arsénieux qui peut se conserver indéfiniment. Dans ce but, on pèse exactement 10 grammes d'acide arsénieux pur; on y ajoute 20 grammes de bicarbonate de soude, et on dissout le tout dans l'eau bouillante. Après le refroidissement, on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour que la solution occupe le volume d'un litre. On met dans un ballon 100 centimètres cubes de cette liqueur; on les mélange avec un peu d'empois d'amidon, et, à l'aide de la burette de Gay-Lussac, on y verse goutte à goutte la solution d'iode, jusqu'à ce que le liquide acquière une coloration bleue qui persiste par l'agitation. On connaît ainsi le volume de liqueur qui correspond à 100 milligrammes d'acide arsénieux, et l'on prend cette donnée comme point de départ de toute autre détermination.

Ce procédé de dosage convient particulièrement pour l'analyse des substances qui contiennent à la fois de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique.

SÉPARATIONS.

96. **Acide arsénieux et acide arsénique.**

1° La liqueur qui contient les deux acides étant mélangée

avec une grande quantité de sel ammoniac, on précipite et on dose l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniacomagnésien (95, 2°). Dans le liquide filtré on détermine l'acide arsénieux, que l'on précipite à l'état de sulfure, par l'hydrogène sulfuré.

2° Dans une portion du mélange on détermine la quantité totale de l'arsenic par l'un des procédés décrits. On dissout une autre portion dans l'acide chlorhydrique et on dose l'acide arsénieux par la précipitation de l'or métallique (95, 5°).

3° On partage la liqueur en deux parties égales; dans l'une on dose la totalité de l'arsenic par les procédés ordinaires, et dans l'autre on détermine l'acide arsénieux par une liqueur titrée d'iode.

97. Arsenic et Étain.

MÉTHODE DE M. H. ROSE. — Le procédé suivant permet d'effectuer la séparation rigoureuse de l'arsenic et de l'étain.

1° Un poids déterminé de la combinaison, pulvérisée ou divisée aussi finement que possible, étant placé dans une capsule de porcelaine tarée, on la traite avec précaution par l'acide nitrique, qu'il ne faut ajouter que peu à peu et goutte à goutte. Lorsque la substance est transformée en une masse blanche, on ajoute une quantité plus considérable d'acide nitrique et on évapore à siccité au bain-marie. Le résidu étant complètement desséché à 100 degrés, on en détermine le poids, puis on en introduit une portion dans un tube à boule *d* (fig. 53) et on la pèse exactement. On fait plonger la branche verticale du tube à boule recourbé à angle droit, dans un petit ballon *e* contenant de l'ammo-

niaque ; l'autre branche est mise en communication avec un appareil *abc* fournissant un courant de gaz hydrogène sulfuré lavé et desséché.

Lorsque l'appareil est rempli d'hydrogène sulfuré, on chauffe la boule, d'abord très-légèrement, puis on élève

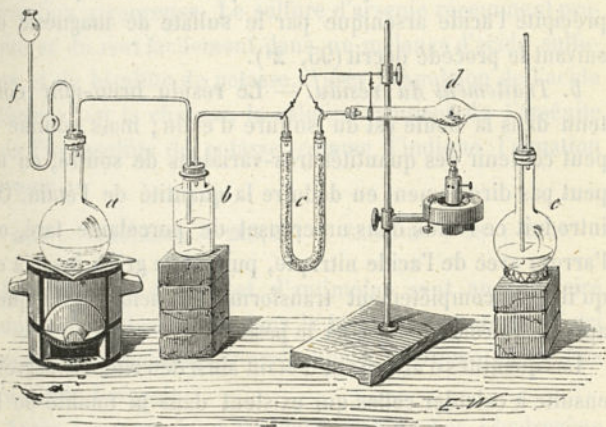


Fig. 53.

peu à peu la température jusqu'à ce qu'on voie apparaître un sublimé de sulfure d'arsenic et de soufre. Le courant de gaz entraîne ce sublimé dans le ballon où il est dissous par l'ammoniaque. Quand toute volatilisation a cessé, on laisse refroidir l'appareil. Pour dissoudre la portion du sublimé qui est restée condensée dans le tube, on coupe celui-ci dans le voisinage de la boule, on l'introduit dans une lessive chaude de potasse et on réunit la solution, qui s'effectue très-facilement, au liquide contenu dans le ballon. On a ainsi un résidu *b* dans lequel se trouve la totalité de l'étain, et une liqueur *a* contenant tout l'arsenic.

a. Traitement de la liqueur. — Après avoir précipité le sulfure d'arsenic par un excès d'acide chlorhydrique, on ajoute, sans qu'il soit nécessaire de filtrer, du chlorate de potasse pulvérisé, et on chauffe jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du soufre pur que l'on sépare alors par le filtre. On sursature ensuite la liqueur filtrée par l'ammoniaque, et on précipite l'acide arsénique par le sulfate de magnésie en suivant le procédé décrit (95, 2°).

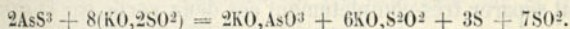
b. Traitement du résidu. — Le résidu brun-noir contenu dans la boule est du sulfure d'étain; mais comme il peut contenir des quantités très-variables de soufre, on ne peut pas directement en déduire la quantité de l'étain. On introduit ce résidu dans un creuset de porcelaine taré, on l'arrose avec de l'acide nitrique, puis on le grille jusqu'à ce qu'il soit complètement transformé en acide stannique; après le refroidissement on le pèse.

Les quantités d'arsenic et d'étain ainsi déterminées servent ensuite à calculer celles qui existent dans la totalité de la masse oxydée.

2° Au lieu d'oxyder l'arsenic et l'étain, on peut transformer ces métaux en sulfures. Dans ce but, on divise l'alliage aussi finement que possible, et on en prend un poids déterminé qu'on fait fondre dans un creuset de porcelaine avec 10 fois son poids d'un mélange de parties égales de carbonate de soude et de soufre. On reprend la masse par l'eau, et on précipite la solution, qui doit être très-étendue, par l'acide chlorhydrique faible. On chauffe légèrement le liquide pour expulser l'hydrogène sulfuré, puis on recueille sur un filtre pesé le précipité rouge-brun des deux sulfures. On le lave complètement, on dessèche à 100 degrés et on en détermine le poids. Une portion de ce préci-

pité doit ensuite être chauffée dans un courant d'hydrogène sulfuré, et analysée par le procédé qui vient d'être décrit.

MÉTHODE DE M. BUNSEN. — Les sulfures de ces deux métaux se comportent d'une manière tout à fait différente à l'égard du bisulfite de potasse, qui permet d'en effectuer la séparation rigoureuse. Le sulfure d'arsenic récemment précipité se dissout facilement dans un mélange d'acide sulfureux et de bisulfite de potasse. Après l'expulsion de l'acide sulfureux par la chaleur, la solution contient de l'arsénite et de l'hyposulfite de potasse, comme l'indique l'équation suivante :



Les sulfures d'étain et d'antimoine sont au contraire complètement insolubles dans le bisulfite de potasse. Voici comment on applique cette réaction à la séparation de l'étain d'avec l'arsenic.

Après avoir précipité les deux métaux par l'hydrogène sulfuré, on les dissout dans le sulfure de potassium, et l'on ajoute ensuite un grand excès d'acide sulfureux en solution aqueuse. La liqueur ainsi précipitée doit être chauffée au bain-marie jusqu'à ce qu'elle soit réduite au tiers de son volume et que tout l'acide sulfureux en soit expulsé.

Le résidu de bisulfure d'étain est alors entièrement exempt d'arsenic. On le recueille sur un filtre et on le lave avec une solution concentrée de sel marin. Quand ce lavage est achevé, on met de côté la liqueur filtrée, et l'on traite le précipité par une solution légèrement acide d'acétate d'ammoniaque pour en éliminer le chlorure de sodium. Ces précautions sont nécessaires, car si l'on effectuait le lavage

à l'eau pure, le précipité passerait à travers le filtre et boucherait les pores du papier. On dessèche ensuite le bisulfure d'étain et on le transforme par le grillage en acide stannique (88, 2°).

Tout l'arsenic est dans la liqueur filtrée à l'état d'acide arsénieux. On le précipite directement par l'hydrogène sulfuré, et l'on traite le sulfure d'arsenic obtenu d'après les méthodes précédemment décrites (95, 4°).

98. Arsenic et Antimoine.

1° Lorsqu'une combinaison ne contient que de l'arsenic et de l'antimoine, comme cela a lieu pour l'arsenic natif, on peut séparer très-complètement ces deux corps par la calcination de la substance dans un courant de gaz carbonique sec. L'arsenic est volatilisé en totalité, et l'antimoine reste pour résidu. Cette calcination s'effectue très-commodément dans un tube à boule ou dans une nacelle de porcelaine. Il faut éviter avec soin une chaleur trop intense, qui volatiliserait aussi une portion de l'antimoine.

2° L'analyse d'un mélange des sulfures d'arsenic et d'antimoine se présente fréquemment, elle peut être faite par l'un des procédés suivants.

On peut séparer, approximativement du moins, le sulfure d'arsenic d'avec le sulfure d'antimoine, par la digestion du mélange avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le sulfure d'antimoine seul est dissous. Lorsque le résidu insoluble a pris la teinte jaune pur du sulfure d'arsenic, on ajoute au liquide de l'acide tartrique, puis de l'eau, et on filtre. Après les lavages, on transforme, par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, le sulfure d'arsenic en acide arsénique. Celui-ci est ensuite dosé à l'état d'arsé-

niate ammoniaco-magnésien (95, 2°). L'antimoine contenu dans la liqueur filtrée est précipité par l'hydrogène sulfuré.

3° Une quantité déterminée du mélange des deux sulfures est fondue dans un creuset d'argent avec 6 fois son poids d'un mélange contenant deux parties de nitrate de soude pour une partie de carbonate de soude. La matière doit être maintenue en fusion jusqu'à ce qu'elle soit devenue entièrement blanche. Après le refroidissement on met la masse en digestion dans l'eau. L'antimoine reste pour résidu à l'état d'antimoniate de soude insoluble; on le recueille sur un filtre, on le lave avec de l'alcool faible et on le calcine. Sa composition est exprimée par la formule NaO, SbO^3 . On peut d'ailleurs analyser ce sel en le calcinant à plusieurs reprises avec du chlorhydrate d'ammoniaque; l'antimoine est volatilisé en totalité et le résidu est du chlorure de sodium pur (93, 3°).

La liqueur filtrée, contenant l'arséniate de soude et les autres sels, est sursaturée d'abord par l'acide nitrique, puis par l'ammoniaque; on précipite ensuite l'acide arsénique par le sulfate de magnésie (95, 2°).

4° Une méthode de séparation plus rigoureuse est la suivante : on oxyde avec précaution, par l'eau régale ou par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, un poids déterminé de la substance. On verse sur la masse de l'acide tartrique et une grande quantité de sel ammoniac, puis un excès d'ammoniaque caustique. Tout doit se dissoudre et fournir une liqueur parfaitement limpide. L'acide arsénique est alors précipité de cette solution par le sulfate de magnésie et dosé à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien (95, 2°).

La liqueur séparée du précipité est ensuite acidifiée par

l'acide chlorhydrique et traitée par l'hydrogène sulfuré qui précipite l'antimoine à l'état de sulfure (90).

5° Lorsque la combinaison de l'antimoine et de l'arsenic contient d'autres métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré, on modifie comme il suit le procédé qui vient d'être décrit (4°). Après avoir oxydé la matière par l'eau régale ou par l'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, on verse sur la masse un léger excès d'ammoniaque, et pour en extraire l'arsenic et l'antimoine, on la met en digestion avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque jaune. Les sulfures d'arsenic et d'antimoine sont ensuite précipités par l'acide sulfurique faible de la solution préalablement étendue et filtrée. Le précipité est recueilli sur un filtre taré, puis lavé, desséché à 100 degrés et pesé. On détermine la composition de ce mélange de sulfures par l'un des procédés précédemment indiqués.

6° Le procédé suivant peut être employé lorsque la combinaison de l'arsenic et de l'antimoine ne contient pas d'autre métal précipitable par l'hydrogène sulfuré. On dissout un poids déterminé de la substance dans l'eau régale, on ajoute à la solution de l'acide tartrique et on l'étend avec de l'eau. La liqueur étant alors chauffée jusqu'à 60 degrés, on précipite l'arsenic et l'antimoine par un courant d'hydrogène sulfuré que l'on maintient pendant longtemps, de manière que la solution refroidie en soit complètement saturée. Le vase est recouvert avec une plaque de verre et abandonné au repos pendant 24 heures au moins. On recueille ensuite le précipité sur un filtre taré, on le lave avec soin, on le dessèche à 100 degrés et on le pèse.

Pour déterminer la composition de ce mélange de sulfures, on en introduit une portion pesée dans un ballon,

on l'arrose avec de l'acide chlorhydrique dans lequel on a fait dissoudre, à l'aide d'une douce chaleur, une petite quantité de chlorate de potasse, puis on chauffe légèrement et on ajoute de nouvelles quantités de chlorate de potasse, jusqu'à ce que le soufre libre se soit séparé, et apparaisse avec une couleur jaune franche. On ajoute alors de l'acide tartrique, on étend avec de l'eau et on détermine le poids du soufre libre, que l'on recueille sur un filtre taré et desséché. L'acide sulfurique qui se trouve dans la liqueur filtrée est précipité par le chlorure de baryum, et le poids du soufre, déduit de celui du sulfate de baryte ainsi obtenu, est ajouté à celui du soufre libre déjà déterminé.

Une autre portion du précipité de sulfures est pesée dans un tube à boule et chauffé dans un courant de gaz hydrogène sec. De cette manière, le soufre et l'arsenic sont volatilisés en totalité, et l'antimoine seul reste à l'état métallique. Après avoir chassé par la chaleur, et à la faveur du courant de gaz hydrogène, la portion du sublimé qui s'est déposée sur les parois du tube, on pèse le résidu d'antimoine. L'arsenic est déterminé par différence. Les résultats ainsi obtenus sont ensuite rapportés, par le calcul, au précipité total des sulfures.

7° Une quantité déterminée des sulfures parfaitement desséchés est mélangée intimement avec douze fois son poids d'un mélange contenant trois parties de carbonate de soude sec pour une partie de cyanure de potassium. On introduit le tout dans un tube de verre et on le chauffe dans un courant très-lent de gaz carbonique desséché. L'arsenic est réduit, et se dépose sur les parois froides du tube, où il forme un anneau métallique miroitant; l'anti-

moine reste en totalité dans le résidu, si la chaleur n'a pas été trop élevée ni le courant de gaz trop rapide.

8° Enfin, le procédé de séparation de l'arsenic d'avec l'étain, par l'intermédiaire du bisulfite de potasse (97), s'applique sans restriction à celle de l'arsenic d'avec l'antimoine. Seulement le sulfure d'antimoine pouvant sans difficulté être lavé avec de l'eau, il est inutile d'avoir recours à une solution de sel marin. Après le lavage on dessèche le sulfure d'antimoine, on le débarrasse du soufre libre qu'il peut contenir en le traitant par le sulfure de carbone, puis on le convertit en oxyde, par l'une des méthodes décrites plus haut (p. 142), et on le pèse sous cette forme (BUNSEN).

99. Arsenic, Antimoine et Étain.

L'alliage de ces trois métaux étant divisé aussi finement que possible, on en traite un poids déterminé par l'acide nitrique pur et concentré, dans une capsule de porcelaine. L'oxydation terminée, on évapore à siccité et on introduit le résidu dans un creuset d'argent. On lave la capsule avec une solution de soude que l'on verse également dans le creuset, on dessèche de nouveau la masse et on la fond ensuite avec huit fois son poids d'hydrate de soude. Après avoir fait détremper la masse fondue dans l'eau bouillante, on ajoute une quantité d'eau plus considérable et on mélange le tout avec le tiers de son volume d'alcool très-fort. On agite fréquemment ce liquide pour favoriser la dissolution de toutes les matières solubles, et après 24 heures on le filtre pour recueillir l'antimoniade de soude. On lave celui-ci d'abord avec un mélange de deux volumes d'eau et d'un volume d'alcool, puis avec un mélange de volumes

égaux d'eau et d'alcool, et enfin avec un mélange composé de trois volumes d'alcool pour un volume d'eau. Avant de les employer, on ajoute à chacune de ces liqueurs de lavage, quelques gouttes d'une solution de carbonate de soude. Le sel bien lavé est soumis ensuite au traitement décrit plus haut (95, 3°).

La liqueur alcaline filtrée et réunie aux eaux de lavage est sursaturée par l'acide chlorhydrique; il se forme aussi un précipité volumineux d'arséniate d'étain. On transforme ce précipité en un mélange brun foncé de sulfures d'étain et d'arsenic, en saturant par l'hydrogène sulfuré le liquide qui le tient en suspension. On recouvre le vase, et on l'abandonne au repos pendant vingt-quatre heures; puis on recueille le précipité sur un filtre taré, et après l'avoir lavé et desséché à 100 degrés, on le pèse. La séparation de l'étain d'avec l'arsenic s'effectue par la calcination d'une portion du mélange des deux sulfures dans un courant de gaz sulfhydrique (97). (M. H. ROSE).

DEUXIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions acides précipitent par l'hydrogène sulfuré, et dont les sulfures sont insolubles dans les sulfures alcalins.

Plomb, Argent, Mercure, Cadmium, Cuivre, Bismuth.

PLOMB.

Pb = 103,5.

DOSAGE.

100. Le plomb est en général dosé sous la forme d'oxyde ou sous celle de sulfate; on le précipite de ses solutions à l'état d'oxalate, de carbonate ou de sulfate. Lorsque le plomb se trouve en présence de métaux qui ne sont pas

précipités par l'hydrogène sulfuré, on le sépare à l'état de sulfure. Dans quelques cas, il peut également être dosé sous forme de chlorure ou de chromate.

1° Précipitation par l'oxalate d'ammoniaque. —

L'oxalate d'ammoniaque est le réactif qui précipite le plus complètement le plomb de ses solutions; il est nécessaire toutefois que la liqueur soit neutre ou très-faiblement ammoniacale. L'oxalate de plomb est recueilli sur un filtre, lavé avec soin et desséché. On enlève le précipité aussi complètement que possible du filtre; on commence par incinérer celui-ci dans un creuset de porcelaine taré, en ayant soin de réoxyder le plomb qui pourrait être réduit, puis on ajoute la totalité de l'oxalate et on le transforme en oxyde de plomb par une calcination ménagée. Après le refroidissement on détermine le poids du résidu; 100 parties d'oxyde de plomb correspondent à 92, 83 de plomb métallique.

2° Précipitation par le carbonate d'ammoniaque. —

On mélange la solution plombique, modérément chauffée, avec un léger excès de carbonate d'ammoniaque, puis on ajoute une faible quantité d'ammoniaque caustique et on chauffe de nouveau. Lorsque le précipité est bien rassemblé, on le recueille sur un filtre, on le lave et on le dessèche. Le carbonate de plomb doit ensuite être calciné dans un creuset de porcelaine avec toutes les précautions indiquées pour l'oxalate de plomb; il perd ainsi son acide carbonique et se transforme en oxyde, dont on détermine le poids.

101. Dosage du plomb à l'état de sulfate.

1° On mélange la liqueur, qui ne doit pas être trop étendue, avec un léger excès d'acide sulfurique faible et ensuite

avec le double de son volume d'alcool. Après quelques heures de repos, on recueille le précipité sur un filtre, on le lave avec de l'alcool faible, puis on le dessèche et on le calcine dans un creuset de porcelaine taré.

Lorsque la liqueur ne peut pas sans inconvénient être mélangée avec de l'alcool, il faut précipiter le plomb par un excès plus considérable d'acide sulfurique. Avant de filtrer, il faut attendre que le précipité se soit complètement rassemblé. Les lavages doivent être faits avec de l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide sulfurique, et, pour chasser ensuite la liqueur acide, on les termine avec de l'alcool faible. On obtient de fort bons résultats quand on ne néglige aucune des précautions indiquées.

2° Quand la substance à analyser ne contient, à part le plomb, aucune autre substance fixe, le dosage se fait très-facilement et avec exactitude par le procédé suivant. La matière étant pesée dans une petite capsule tarée, on la dissout dans l'acide nitrique faible. On ajoute ensuite un léger excès d'acide sulfurique pur et étendu, et on évapore avec précaution et à une douce chaleur jusqu'à siccité. Lorsqu'on n'a plus de projections à craindre, on chauffe jusqu'au rouge pour être certain d'avoir chassé les dernières traces d'acide sulfurique.

Ce procédé convient très-bien pour l'analyse des composés organiques du plomb. Il est inutile de traiter des corps de cette nature par l'acide nitrique, on les décompose immédiatement par un excès d'acide sulfurique. Si le résidu de la calcination n'était pas parfaitement blanc, il faudrait l'humecter avec quelques gouttes d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, et le calciner de nouveau.

402. **Dosage du plomb à l'état de sulfure.** — Le plomb est précipité très-complètement de toutes ses solutions par l'hydrogène sulfuré ou par le sulfhydrate d'ammoniaque. Ce mode de dosage convient surtout lorsqu'il s'agit de séparer le plomb d'avec les métaux du troisième et du quatrième groupe qui ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré, ou d'avec ceux du premier dont les sulfures sont insolubles dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque. Pour précipiter le plomb par l'hydrogène sulfuré, on fait passer lentement un courant de ce gaz dans la solution très-étendue et faiblement acidulée par l'acide nitrique. La précipitation terminée, on recueille le sulfure sur un filtre taré, on le lave à l'eau distillée, puis on le dessèche complètement à 100 degrés et on le pèse. Les résultats sont très-exacts, car le sulfure de plomb ne s'oxyde pas au contact de l'air, comme cela a lieu pour plusieurs autres sulfures.

Le dosage du plomb par la pesée directe du sulfure ne peut avoir lieu qu'autant que la solution ne contient pas de sel de fer au maximum ou toute autre substance qui décompose l'hydrogène sulfuré. Lorsqu'on suppose que le précipité peut être mélangé avec du soufre libre, il faut transformer le sulfure de plomb en sulfate. Dans ce but, on place le précipité sec avec le filtre, qui doit être aussi petit que possible, dans une capsule de porcelaine, et on ajoute de l'acide nitrique fumant avec précaution et par très-petites quantités à la fois. L'action étant très-vive, il faut, pour éviter les pertes auxquelles pourraient donner lieu les projections, recouvrir la capsule avec une plaque de verre ou avec un entonnoir renversé. Lorsque l'oxydation est terminée, on chauffe pendant quelque temps à une

douce chaleur pour détruire la matière organique du filtre ; on introduit ensuite toute la masse dans une petite capsule de porcelaine tarée, on l'arrose avec quelques gouttes d'acide sulfurique pur, et après l'avoir chauffée très-modérément d'abord, puis jusqu'au rouge, on en détermine le poids. L'oxydation du sulfure de plomb ne doit pas être faite avec de l'acide nitrique de concentration ordinaire, car il se sépare alors du soufre qui ne s'oxyde qu'avec une extrême lenteur.

Toutes les fois que le plomb a été précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque, cette transformation du sulfure en sulfate est indispensable.

103. Dosage du plomb à l'état de chromate. — La solution plombique doit être acidifiée par l'acide acétique. Quand elle contient de l'acide nitrique libre, on la mélange avec un excès d'acétate de soude. On ajoute un excès d'une solution de chromate de potasse neutre et on abandonne la liqueur au repos dans un endroit chaud. Lorsque le précipité s'est rassemblé, on le recueille sur un filtre desséché à 100° et taré, on le lave à l'eau distillée, on le dessèche complètement au bain-marie et on le pèse. Les résultats sont exacts. Le chromate de plomb peut être facilement desséché à 100° d'une manière complète.

104. Dosage du plomb à l'état de chlorure. — Ce mode de dosage est usité pour quelques séparations. On ajoute à la liqueur un excès d'acide chlorhydrique et on l'évapore au bain-marie. Le résidu est repris par l'alcool absolu mélangé avec une petite quantité d'éther. Lorsque le précipité s'est rassemblé, on le recueille sur un filtre, on

le lave avec un mélange d'alcool et d'éther, et, après l'avoir desséché, on le calcine facilement. La calcination ne doit pas être poussée jusqu'au rouge, car à cette température une portion du chlorure de plomb serait volatilisée.

Le filtre doit être incinéré avec les précautions indiquées du traitement des précipités d'oxalate et de carbonate de plomb (100, 1° et 2°).

105. Dosage du plomb dans les sels organiques. —

1° Le procédé suivant s'applique à l'analyse de toutes les combinaisons de l'oxyde de plomb avec les acides organiques; il est très-exact et d'une exécution aussi simple que rapide. Après avoir exactement pesé 1 gramme environ de la substance dans une très-petite capsule de porcelaine tarée, on la décompose par la chaleur. Il faut commencer par ne chauffer que le bord de la capsule; de cette manière, la décomposition se propage graduellement de la circonférence au centre. Quand toutes les parties volatiles ont été chassées, on chauffe plus fort au contact de l'air, et l'on continue la calcination jusqu'à l'incinération complète des dernières parcelles de charbon. Le résidu est alors un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique; on en détermine le poids, puis on ajoute de l'acide acétique et on chauffe légèrement. Lorsque tout l'oxyde de plomb est dissous, on décante avec précaution le liquide, on lave le résidu de plomb métallique à plusieurs reprises à l'eau distillée, et on en détermine le poids après l'avoir complètement desséché à une très-douce chaleur. La première pesée fournit le poids du mélange de plomb métallique et d'oxyde de plomb. En retranchant de ce poids celui du plomb métallique, on a le poids de l'oxyde de plomb qui se trouvait dans le résidu.

On cherche ensuite par le calcul la quantité d'oxyde de plomb qui correspond au plomb métallique, et on l'ajoute au poids de l'oxyde de plomb déjà déterminé (BERZELIUS).

2° Ce procédé peut être modifié avec avantage comme il suit : on soumet le sel, dans un creuset de porcelaine, à une chaleur progressive, de manière à charbonner la substance organique. Le charbon brûle complètement si l'on soulève de temps à autre le couvercle du creuset. Cependant une partie du plomb se réduit toujours à l'état métallique. On retire alors le creuset de dessus la lampe, et, sans attendre qu'il soit refroidi, on y porte quelques cristaux de nitrate d'ammoniaque. Le sel fond immédiatement en exhalant de l'ammoniaque, et se transforme complètement en une masse blanche de nitrate. Celui-ci, calciné de nouveau, rougit en émettant des vapeurs nitreuses, et le résidu est de l'oxyde de plomb pur qui est jaune après le refroidissement (M. DULK).

ARGENT.

Ag = 108.

DOSAGE.

106. Ce métal est presque toujours dosé à l'état de chlorure. Dans les séparations de l'argent d'avec certaines bases on le détermine aussi quelquefois à l'état de sulfure ou de cyanure. On le dose à l'état métallique dans tous les sels organiques susceptibles d'être calcinés sans détoner, ainsi que dans les autres substances qui ne contiennent, à part l'argent, aucun autre principe fixe.

1° **Dosage de l'argent à l'état de chlorure.** — La so-

lution argentique doit être assez étendue. On l'introduit dans un flacon pouvant boucher à l'émeri. On l'acidifie par une petite quantité d'acide nitrique et on la chauffe en laissant pendant quelque temps le flacon plongé dans un bain d'eau à 60° environ. On ajoute alors de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la précipitation soit complète, on ferme ensuite le flacon et on l'agite fortement. Lorsque le chlorure d'argent s'est rassemblé en grumeaux et que la liqueur surnageante est tout à fait limpide, on verse avec précaution le liquide sur un très-petit filtre (1). On reprend alors le précipité par de l'eau chaude acidulée par l'acide nitrique, et on le jette en totalité sur le filtre, où il doit être lavé d'abord avec de l'eau contenant un peu d'acide nitrique, puis avec de l'eau pure. Après avoir parfaitement desséché ce précipité, on le détache aussi complètement que possible du filtre, et on le fond dans une petite capsule de platine ou de porcelaine tarée; puis on en détermine le poids. Quant au filtre, on le coupe en petites bandes que l'on incinère une à une. Comme une portion du chlorure d'argent adhérant au filtre est réduite à l'état métallique, on verse sur les cendres deux ou trois gouttes d'acide nitrique, puis de l'acide chlorhydrique, et on évapore à sec. On ajoute ensuite le poids du chlorure d'argent fondu.

Dans le cas où le précipité de chlorure d'argent est très-abondant, au lieu de le recueillir sur un filtre, il vaut

(1) Le courant d'air si régulier que fournit la trompe de laboratoire peut être avantageusement appliqué à l'agitation des liquides, surtout quand il est bon qu'elle soit continue et longtemps prolongée. Il suffit pour cela de conduire l'air au fond du vase par un tube de petit diamètre; le précipité ne tarde pas à se séparer, et la liqueur devient alors d'une limpidité parfaite

mieux le laver par décantation dans une capsule de porcelaine tarée. Lorsque les eaux de lavage ne sont plus troublées par le nitrate d'argent, on décante le liquide qui surnage aussi complètement que possible et on dessèche le résidu à l'aide de l'étuve. Il faut ensuite le chauffer sur la lampe à alcool jusqu'à ce qu'il commence à entrer en fusion. Après le refroidissement, on le pèse.

Les dosages de l'argent à l'état de chlorure sont toujours très-exacts.

2° Dosage de l'argent à l'état de sulfure. — L'argent est précipité complètement de toutes ses solutions par le sulfhydrate d'ammoniaque ou par l'hydrogène sulfuré. Le dosage de l'argent à l'état de sulfure s'effectue comme celui du plomb. On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré lavé dans la solution étendue, très-faiblement acidulée par l'acide nitrique. Lorsque la précipitation est complète, on chauffe la liqueur, on recueille le sulfure d'argent sur un filtre taré, on le lave, on le dessèche à 100° et on le pèse. Les résultats sont très-exacts quand l'opération est conduite avec soin. La filtration doit être faite rapidement; le contact prolongé de l'air pourrait agir sur l'hydrogène sulfuré et souiller le précipité d'une certaine quantité de soufre libre.

Le sulfate d'argent ne doit pas être pesé toutes les fois que la liqueur contient des sels de fer au maximum ou d'autres substances qui décomposent l'hydrogène sulfuré. Il faut, dans ce cas, après l'avoir lavé, le traiter à chaud avec le filtre, par l'acide nitrique de concentration moyenne. Quand la décomposition est complète et que le soufre séparé est d'un jaune pur, on ajoute de l'eau et on précipite dans la solution filtrée l'argent à l'état de chlorure (106, 1°).

3° Dosage de l'argent à l'état de cyanure. — On mélange la solution d'argent, neutre ou acide, avec du cyanure de potassium, jusqu'à ce que le précipité de cyanure d'argent qui se forme d'abord se soit complètement redissous dans l'excès du réactif. On ajoute alors un léger excès d'acide nitrique et on chauffe le liquide pendant quelque temps. Ce précipité de cyanure d'argent est recueilli sur un filtre taré, puis lavé, desséché à 100° et pesé. Les résultats sont très-exacts.

4° Dosage de l'argent à l'état métallique. — Ce mode de dosage s'applique à l'analyse de tous les sels organiques qui ne détonent pas par l'action de la chaleur; c'est le procédé auquel on a généralement recours pour déterminer l'équivalent des acides organiques.

L'opération se fait comme pour l'analyse des sels de plomb (105). Dans une très-petite capsule de porcelaine tarée, on pèse 5 à 6 décigrammes du sel et on le chauffe avec beaucoup de précaution sur la flamme de la lampe à alcool. Quand toute la matière organique est détruite, on calcine à une température plus élevée jusqu'à ce que les dernières parcelles de charbon soient incinérées. Après le refroidissement on pèse le résidu d'argent métallique. Les résultats sont généralement très-exacts; il arrive néanmoins que le dosage de l'argent soit un peu trop fort par suite de son mélange avec une petite quantité de charbon qui échappe souvent à l'incinération.

107. L'argent peut également être dosé à l'état métallique dans l'analyse du chlorure d'argent; il suffit pour cela de chauffer ce composé dans un courant d'hydrogène sec. La réduction s'effectue commodément dans un tube à boule

ou dans une nacelle de porcelaine. On introduit dans la boule une certaine quantité de chlorure d'argent, on le fait fondre, puis on en détermine le poids. On dispose l'appareil comme l'indique la figure 52, page 133. Aussitôt que l'appareil est entièrement rempli d'hydrogène et que le courant du gaz est lent et régulier, on fait entrer le chlorure en fusion et on continue à le chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, ce que l'on reconnaît facilement en approchant de l'extrémité du tube une baguette de verre humectée avec de l'ammoniaque faible. Après le refroidissement on enlève le tube à boule, on le tient incliné pour que l'hydrogène qui le remplit soit chassé par l'air, puis on le pèse.

SÉPARATIONS.

108. **Plomb et Argent** (1).

1° La solution nitrique des deux métaux est étendue de beaucoup d'eau, mêlée avec un excès d'acétate de soude et chauffée presque jusqu'à l'ébullition. On précipite alors l'argent à l'état de chlorure par l'acide chlorhydrique faible, et on le dose sous cette forme (106, 1°). L'acide chlorhydrique ne doit être ajouté qu'en quantité suffisante pour que la précipitation soit complète. La séparation s'effectue bien de cette manière, car le chlorure de plomb se dissout assez facilement à la faveur de l'acétate de soude. La liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage est, après le refroidissement, traitée par l'hydrogène sulfuré pour précipiter le plomb à l'état de sulfure.

(1) Voyez, plus loin, la séparation de ces deux métaux par la coupellation.

2° On précipite les deux métaux par un léger excès de carbonate de soude, et l'on fait digérer le précipité obtenu avec du cyanure de potassium. L'argent seul est dissous à l'état de cyanure double d'argent et de potassium ; le plomb reste sous la forme de carbonate insoluble. Comme ce résidu de carbonate de plomb retient toujours une certaine quantité d'alcali dont il est impossible de le débarrasser par les lavages, il faut le dissoudre dans l'acide nitrique et précipiter le plomb par l'hydrogène sulfuré ou par l'acide sulfurique. Quant à l'argent, on le précipite à l'état de cyanure en ajoutant à la solution filtrée un excès d'acide nitrique.

3° La séparation du plomb d'avec l'argent peut également s'effectuer de la manière suivante :

A la solution étendue et débarrassée de l'acide libre qu'elle peut contenir, soit par l'évaporation, soit par la neutralisation avec un alcali, on ajoute rapidement un assez grand excès d'hyposulfite de soude. Le précipité blanc qui se forme d'abord se redissout aussitôt, et l'on obtient ainsi une solution incolore et d'une limpidité parfaite. Si l'on versait peu à peu l'hyposulfite de soude, le précipité deviendrait gris par suite de la formation d'un peu de sulfure d'argent, et la liqueur resterait trouble. Mais cet inconvénient n'est pas à redouter, si l'on a soin de verser l'hyposulfite de soude tout à la fois dans la liqueur suffisamment étendue et bien agitée.

Pour séparer les deux métaux, on ajoute à la solution d'abord de l'oxalate neutre de potasse, puis du carbonate de soude ; tout le plomb se précipite ainsi à l'état d'oxalate que l'on doit recueillir et traiter comme il a été dit plus haut (100, 1°).

L'argent se trouve en totalité dans la liqueur filtrée ; on le

précipite par l'hydrogène sulfuré, et on le dose sous forme de sulfure (106, 2°) (G. CHANCEL).

MERCURE.

Hg = 100.

DOSAGE.

109. Le mercure peut être dosé à l'état métallique ou sous la forme de protochlorure, de bisulfure ou de bioxyde. Dans quelques cas on le volatilise et on détermine la perte de poids qu'éprouve la matière.

110. **Dosage du mercure à l'état métallique.** — Ce dosage peut se faire par voie humide à l'aide de corps réducteurs, ou par voie sèche.

1° *Voie humide.* — Le protochlorure d'étain est l'agent de réduction généralement employé pour précipiter le mercure à l'état métallique. On peut également faire usage d'acide phosphoreux ou simplement de la liqueur acide que l'on obtient par la combustion lente du phosphore dans l'air humide.

Il est indifférent que le mercure soit au maximum ou au minimum, à l'état d'oxyde ou de chlorure. La présence des acides chlorhydrique et sulfurique étendus est sans inconvénient. Mais, quand la liqueur contient de l'acide nitrique, il faut commencer par chasser en totalité cet acide par plusieurs évaporations avec addition d'acide chlorhydrique. Dans ce dernier cas, il est cependant préférable d'effectuer le dosage du mercure à l'état de sulfure.

La précipitation du mercure s'effectue comme il suit. On

introduit la liqueur dans un ballon, on la mélange avec un excès d'une solution de protochlorure d'étain rendue limpide par de l'acide chlorhydrique libre; on la porte pendant quelques instants à l'ébullition, puis on l'abandonne au refroidissement. Par un repos prolongé, le mercure très-divisé finit ordinairement par se réunir en globule et la liqueur devient tout à fait claire. On décante alors le liquide avec précaution et on lave le mercure d'abord avec un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure. Le mercure est alors versé dans un creuset de porcelaine taré, on absorbe la majeure partie de l'eau avec du papier buvard, et on termine la dessiccation en exposant le creuset sous une cloche en présence d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que son poids soit constant.

Il peut arriver que le mercure précipité refuse de se rassembler; dans ce cas, il faut, après avoir décanté le liquide, le chauffer avec de l'acide chlorhydrique étendu. Une courte ébullition suffit en général pour réunir le métal en globule. L'emploi de l'acide phosphoreux comme agent de réduction ne donne pas lieu à cet inconvénient; ce réactif doit, sous ce rapport, être préféré au protochlorure d'étain.

Ce procédé fournit ordinairement des résultats un peu trop faibles, car il est difficile de ne pas perdre une petite quantité de mercure.

2° *Voie sèche.* — Toutes les combinaisons du mercure sont décomposées quand on les chauffe en présence de la chaux ou d'un alcali, et le métal mis en liberté se volatilise. Cette réaction fournit un moyen commode de doser le mercure, il faut seulement avoir soin de le condenser très-complètement.

L'opération s'exécute dans un tube de verre vert, tel que

ceux dont on se sert pour les analyses organiques. Ce tube doit être d'une longueur de 50 centimètres environ et avoir un diamètre intérieur d'un centimètre; l'une de ses extrémités est fermée à la lampe. La matière à analyser est intimement mélangée, dans un mortier de verre ou de porcelaine, avec un grand excès de *chaux sodée* en poudre. On commence par introduire au fond du tube, de *a* en *b* (fig. 54),

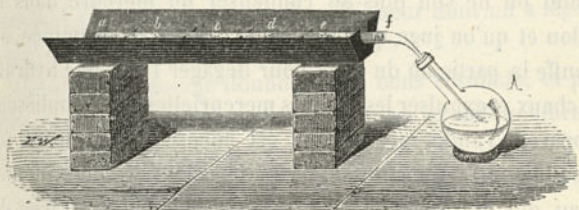


Fig. 54.

une colonne de 12 à 15 centimètres d'hydrate de chaux desséché, et on verse par-dessus, de *b* en *c*, le mélange de la substance mercurielle avec la chaux sodée. Pour recueillir les dernières traces de ce mélange, on broie dans le mortier une nouvelle quantité de chaux sodée et on l'introduit ensuite dans le tube de *c* en *d*. On achève de remplir le tube de *d* en *e* avec de la chaux sodée pure, et l'on met en *f* un tampon d'asbeste qui s'oppose à la projection d'un peu de poudre alcaline dans le flacon condenseur. Le tube est alors effilé à une petite distance du tampon d'asbeste, et recourbé comme l'indique la figure; on l'entoure dans toute sa longueur d'une bande de cuivre recuit, puis on le frappe à plusieurs reprises sur une table, de manière à former une espèce de canal qui permette aux parties volatiles de se dégager librement, et on le place ensuite sur la grille à combustions organiques.

Le ballon A, contenant de l'eau, est destiné à condenser le mercure distillé ; pour éviter toute perte, on fait plonger à demi dans l'eau l'ouverture de la pointe effilée. Ces dispositions prises, on chauffe graduellement le tube de *e* vers *a* ; l'écran étant placé en *d*, on entoure la partie *ed* de charbons incandescents, puis on avance progressivement l'écran de *d* en *b* et on chauffe au rouge toute l'étendue du tube. Quand on ne voit plus se condenser du mercure dans le ballon et qu'on juge que la décomposition est terminée, on chauffe la partie *ab* du tube pour dégager l'eau de l'hydrate de chaux et expulser les vapeurs mercurielles qui remplissent l'appareil. Tandis que le tube est encore incandescent, on le coupe en *f*, et on projette dans la partie détachée un filet d'eau qui entraîne dans le ballon les dernières traces de mercure. Par l'agitation, le métal distillé se réunit en un seul globule ; on le pèse, avec les précautions qui ont été indiquées ci-dessus (110, 1°), dans un creuset de porcelaine taré. Ce mode de dosage convient très-bien pour l'essai de tous les minerais de mercure.

111. Dosage du mercure à l'état de protochlorure. —

On a vu précédemment (110, 1°) qu'à la température de l'ébullition et dans une liqueur contenant de l'acide chlorhydrique libre, l'acide phosphoreux réduit complètement le mercure à l'état métallique. Mais, si la température ne dépasse pas 50° cent., tout le mercure pourra être précipité sous forme de protochlorure blanc, même dans une liqueur qui contiendrait une quantité notable d'acide nitrique. Voici comment il convient d'opérer :

A la liqueur suffisamment étendue on ajoute de l'acide chlorhydrique, si elle n'en contient pas déjà, puis de

l'acide phosphoreux, et on abandonne le mélange pendant 12 heures à la température ordinaire. On obtient ainsi un précipité blanc de protochlorure qui se rassemble facilement, et la séparation est si complète que l'on ne peut plus découvrir, dans la liqueur, aucune trace de mercure. Il faut alors recueillir le précipité sur un filtre taré, et, après l'avoir lavé à l'eau bouillante, le dessécher à 100° et le peser. Le précipité est toujours parfaitement blanc, même lorsqu'il s'est formé au sein d'une liqueur dont on a légèrement élevé la température.

Ce mode de dosage donne de fort bons résultats, et peut être avantageusement employé dans un grand nombre de séparations.

112. Dosage du mercure à l'état de sulfure. — Ce mode de dosage est susceptible de beaucoup de précision et doit en général être employé de préférence à tous les autres. Quand la solution mercurielle ne contient pas d'acide nitrique, on la rend acide, à moins qu'elle ne le soit déjà, par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On introduit la liqueur dans un flacon pouvant boucher à l'émeri, et on la traite par un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce qu'elle en soit complètement saturée. On bouche alors le flacon et on l'abandonne au repos pour laisser le précipité se déposer. Si la liqueur contenant le mercure à précipiter renferme de l'acide nitrique, il faut la mélanger avec de la potasse, de façon à ne lui laisser qu'une faible réaction acide. On ajoute ensuite un excès d'une solution limpide de cyanure de potassium, puis on précipite, comme il vient d'être dit, le mercure par l'hydrogène sulfuré. Dans ce cas on peut également effectuer la précipita-

tion avec une solution incolore de sulfhydrate d'ammoniaque. Lorsque le précipité est bien rassemblé, on le recueille sur un filtre taré, on le lave rapidement à l'eau froide et on le pèse après l'avoir complètement desséché à 100 degrés.

Dans certains cas le sulfure de mercure est mélangé avec du soufre libre. C'est ce qui arrive, par exemple, quand la solution mercurielle contient des chromates, des sels de fer au maximum, etc. Il faut alors introduire dans un petit ballon le précipité encore humide et le filtre, et le traiter à chaud par l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute goutte à goutte de l'acide nitrique jusqu'à ce que la couleur du soufre séparé soit devenue d'un jaune pur. La liqueur acide, étendue d'eau et filtrée, contient tout le mercure. On le précipite de nouveau par l'hydrogène sulfuré, en se conformant au traitement indiqué pour les solutions contenant de l'acide nitrique.

113. Dosage du mercure à l'état d'oxyde. — Ce mode de dosage s'applique à l'analyse des combinaisons de l'oxyde de mercure avec les composés oxygènes de l'azote. Le sel à analyser est introduit dans un tube à boule que l'on met en communication avec un gazomètre fournissant de l'air sec; l'autre extrémité, qui doit être effilée et recourbée, plonge dans l'eau. On établit le courant d'air et on chauffe très-modérément la boule. La décomposition de la substance ne tarde pas à être complète, et n'exige qu'une chaleur toujours insuffisante pour décomposer l'oxyde de mercure. Celui-ci reste à l'état de pureté pour résidu; après le refroidissement, on le pèse.

SÉPARATIONS.

114. Mercure et Plomb.

1° La séparation de ces deux métaux peut être effectuée avec le cyanure de potassium. Il faut que le mercure soit au maximum d'oxydation. Si la liqueur contient le mercure au minimum, on la concentre et on la fait bouillir avec de l'acide nitrique. Quand la solution est très-acide, on neutralise par le carbonate de potasse la majeure partie de l'acide libre, puis on ajoute un excès de cyanure de potassium et on chauffe. Le plomb est complètement précipité; tout le mercure, au contraire, se trouve dans la liqueur à l'état de cyanure double. On recueille le précipité sur un filtre, on le lave à l'eau, puis, comme il retient toujours une certaine quantité d'alcali, on le dissout dans l'acide nitrique et on précipite le plomb par l'oxalate ou par le carbonate d'ammoniaque (100). La liqueur filtrée, réunie aux eaux de lavages, est traitée par l'hydrogène sulfuré et le mercure dosé à l'état de sulfure (112).

2° On dissout la substance à analyser dans l'acide nitrique, on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès et l'on évapore à une très-douce chaleur. Le résidu est repris par l'alcool fort mélangé avec une petite quantité d'éther. On dissout ainsi tout le bichlorure de mercure. Le chlorure de plomb insoluble est recueilli et pesé sous cette forme (104). La liqueur filtrée est débarrassée de l'alcool par l'évaporation, puis précipitée par l'hydrogène sulfuré (112).

On peut aussi effectuer la séparation du mercure d'avec le plomb à l'aide du chlore sec. Ce procédé sera décrit plus loin (146).

115. Analyse d'un mélange de cinabre, de bioxyde de mercure et de minium. — On fait digérer avec de l'acide nitrique étendu un poids déterminé de ce mélange. Cet acide dissout de l'oxyde de mercure, mais il est sans action sur le cinabre. Quant au minium, il le décompose en bioxyde de plomb insoluble et en oxyde de plomb qui se dissout à l'état de nitrate. On ajoute de l'eau à la liqueur acide, on recueille le résidu sur un filtre taré et on le lave avec soin. Le résidu et la liqueur acide sont à traiter séparément.

La liqueur acide contient du nitrate de plomb et du nitrate de mercure. Le plomb est précipité par l'acide sulfurique en excès et dosé à l'état de sulfate (101). Dans le liquide filtré et débarrassé d'acide nitrique par l'évaporation en présence d'acide chlorhydrique concentré, on précipite ensuite le mercure, soit par l'hydrogène sulfuré, soit par le protochlorure d'étain (110, 1^o, et 112).

Le résidu contenant le cinabre et le bioxyde de plomb est traité, sur le filtre, par la solution chaude d'une petite quantité d'acide oxalique dans de l'acide nitrique étendu. De cette manière, le bioxyde de plomb se dissout en totalité en donnant lieu à un dégagement d'acide carbonique. Le cinabre reste seul sur le filtre; on le lave complètement, puis on le dessèche à 100° et on le pèse. Le liquide filtré est mélangé avec de l'alcool, puis avec de l'acide sulfurique qui précipite le plomb à l'état de sulfate.

Pour compléter l'analyse, il est utile de déterminer la composition du cinabre. On place celui-ci, avec le filtre, dans une capsule de porcelaine. et on l'attaque à chaud par de l'acide chlorhydrique concentré, auquel on ajoute à plusieurs reprises une petite quantité de chlorate de

potasse. Quand la dissolution est opérée, on étend avec de l'eau et on filtre s'il est nécessaire. L'acide sulfurique est alors précipité par le chlorure de baryum; le poids du sulfate de baryte obtenu sert à calculer celui du soufre. Après avoir concentré le liquide filtré, on en précipite le mercure par le protochlorure d'étain (M. WÆHLER).

116. Mercure et Argent.

Le mercure doit être au maximum; on oxyde les sels au minimum en traitant la solution par l'acide nitrique bouillant.

1° On mélange la solution avec un léger excès d'acide chlorhydrique; l'argent est complètement précipité à l'état de chlorure et dosé sous cette forme (106, 1°). Tout le mercure se trouve dans la liqueur filtrée d'où on le précipite par l'hydrogène sulfuré ou par le protochlorure d'étain (110, 1°, et 112). Au lieu de séparer l'argent par l'acide chlorhydrique, il vaut mieux le précipiter par le chlorure de sodium après avoir mélangé la solution avec l'acétate de soude. L'addition de ce sel a pour but de rendre la précipitation de l'argent complète, car le chlorure d'argent se dissout en quantité sensible dans une solution de nitrate de mercure. La présence de l'acétate de soude ou de l'acétate d'ammoniaque est d'ailleurs nécessaire pour que la liqueur précipitée s'éclaircisse (M. LEVOL).

2° La séparation du mercure d'avec l'argent peut être faite à l'aide du cyanure de potassium. Quand la liqueur est très-acide, on neutralise par le carbonate de potasse la majeure partie de l'acide libre, puis on ajoute du cyanure de potassium en quantité suffisante pour que le précipité qui se forme d'abord soit complètement redissous.

La liqueur contient alors les deux métaux sous forme de cyanures doubles; on la mélange avec un excès d'acide nitrique, qui décompose ces cyanures doubles en transformant tout le cyanure de potassium en nitrate de potasse. Le cyanure d'argent insoluble se précipite, tandis que le cyanure de mercure, qui est soluble, reste en totalité dans la liqueur. On sépare le précipité par le filtre, et dans le liquide filtré on précipite le mercure par l'hydrogène sulfuré.

3° L'argent peut aussi être séparé d'avec le mercure par le chlore sec (148).

117. **Mercure au minimum et mercure au maximum.**

— La détermination des proportions relatives de protoxyde et de bioxyde de mercure contenues dans une solution s'effectue de la manière suivante. On étend la liqueur acide d'une grande quantité d'eau, surtout quand elle contient de l'acide nitrique, et on ajoute un dernier excès d'acide chlorhydrique, lequel précipite tout le mercure au minimum à l'état de protochlorure insoluble. On recueille le précipité sur un filtre taré, et, après l'avoir lavé, on le dessèche dans l'étuve, à une très-douce chaleur. Son poids sert à calculer celui du protoxyde de mercure. Le liquide filtré ne contient plus que le mercure au maximum, on le dose par l'un des procédés décrits (110 à 113). Lorsque la substance à analyser est insoluble dans l'eau, on la traite à froid par l'acide chlorhydrique très-étendu. Dans la plupart des cas, le mercure au minimum reste à l'état de protochlorure insoluble, tandis que le mercure au maximum se dissout en se transformant en bichlorure. Cependant, quand la matière contient de l'acide nitrique, il est préférable d'effectuer d'abord la dissolution avec de l'acide nitrique

faible et d'ajouter ensuite, dans la liqueur très-étendue, de l'acide chlorhydrique pour opérer la séparation.

Le mode de séparation qui vient d'être décrit ne donne pas toujours des résultats très-exacts, parce qu'une petite quantité de protochlorure se transforme facilement en bichlorure. On évite le mieux cette transformation en opérant comme il suit : on mêle intimement la substance à l'état solide avec du chlorure de sodium en poudre très-fine, et on humecte ce mélange avec un peu d'eau. Après quelque temps on le traite par une quantité d'eau plus considérable. On a ainsi un résidu insoluble de protochlorure de mercure. Quand la substance soumise à l'analyse est une combinaison basique, le résidu que l'on obtient n'est pas blanc; il faut, dans ce cas, ajouter une très-petite quantité d'acide chlorhydrique.

CADMIUM.

Cd = 56

DOSAGE.

118. Le cadmium peut être dosé à l'état d'oxyde ou à l'état de sulfure.

1° **Dosage du cadmium à l'état d'oxyde.** — La liqueur est introduite dans un ballon où on la porte presque à l'ébullition. On la mélange avec un excès de carbonate de soude ajouté goutte à goutte, puis on incline le ballon et on fait bouillir le liquide pendant quelques minutes. On recueille ensuite sur un filtre le précipité blanc de carbonate de cadmium, on le lave très-complètement à l'eau bouillante et on le dessèche. Lorsque le précipité est bien

sec, on le sépare d'avec le filtre aussi exactement que possible, et on le calcine dans un creuset de platine. Par la calcination, le carbonate de cadmium perd son acide carbonique et se transforme en oxyde dont on détermine le poids. Le filtre doit être incinéré avec précaution; on ajoute au poids du résidu celui des cendres.

2° Dosage du cadmium à l'état de sulfure. — La solution peut être acide, neutre ou alcaline, mais ne doit pas contenir de l'acide sulfurique libre. On la sature par un courant d'hydrogène sulfuré lavé. Le précipité est recueilli sur un filtre taré, desséché à 100 degrés et pesé. Les résultats sont exacts.

Quand il y a lieu de supposer que le sulfure de cadmium est mélangé avec du soufre, on le transforme en chlorure ou en nitrate. L'acide chlorhydrique concentré le dissout avec dégagement d'hydrogène sulfuré; l'acide nitrique de force moyenne en sépare du soufre libre et convertit le métal en nitrate. Le cadmium est précipité de cette solution par le carbonate de soude et dosé à l'état d'oxyde.

SÉPARATIONS.

119. Cadmium et Plomb.

1° Le meilleur mode de séparation de ces deux métaux consiste à les transformer en sulfates au moyen de l'acide sulfurique. On opère comme il sera dit plus bas pour la séparation du cuivre d'avec le plomb. Le cadmium est précipité par le carbonate de potasse et transformé en oxyde par la calcination.

2° Le cadmium peut être séparé d'avec le plomb à l'aide du cyanure de potassium; cette séparation s'effectue comme

celle du mercure d'avec le plomb (114, 1°). Le plomb est complètement précipité, le cadmium au contraire reste dans la liqueur sous forme de cyanure double de potassium et de cadmium; on peut le précipiter par l'hydrogène sulfuré et le doser à l'état de sulfure. Pour doser le cadmium à l'état d'oxyde, il faut faire bouillir la liqueur avec un excès d'acide chlorhydrique et la précipiter ensuite par une solution de carbonate de potasse.

120. Cadmium et Argent.

Cette séparation s'effectue rigoureusement, comme celle de l'argent d'avec la plupart des métaux, par précipitation avec un léger excès d'acide chlorhydrique (106, 1°). Le cadmium séparé du chlorure d'argent est dosé par les procédés ordinaires.

121. Cadmium et Mercure.

1° Pour séparer le cadmium d'avec le mercure, on précipite ce dernier métal à l'état de protochlorure, en traitant la solution chlorhydrique par un formiate alcalin. On peut aussi précipiter le mercure à l'état métallique par le protochlorure d'étain, ou mieux encore par l'acide phosphoreux (110, 1°).

2° La séparation de ces deux métaux au moyen du cyanure de potassium s'effectue comme il suit : on mélange la liqueur avec un excès d'une solution de cyanure de potassium, de manière à redissoudre complètement le précipité qui a d'abord pris naissance; on ajoute un excès d'acide nitrique très-étendu, et l'on fait bouillir. Le cyanure de mercure reste inaltéré dans la liqueur, tandis que les cyanures de potassium et de cadmium sont transformés en

nitrate. Quand l'acide cyanhydrique est complètement expulsé, on précipite le cadmium par le carbonate de potasse, puis, dans la liqueur filtrée, le mercure par l'hydrogène sulfuré.

CUIVRE.

Cu = 31,7.

DOSAGE.

122. Le cuivre peut être précipité de ses dissolutions sous les formes d'oxyde, de sulfure et de sulfocyanure, mais on le dose presque toujours à l'état d'oxyde ou mieux sous forme de protosulfure Cu^2S .

1° Précipitation directe de l'oxyde de cuivre. — La potasse précipite complètement l'oxyde de cuivre d'une solution qui ne contient pas de matières organiques. Cette précipitation s'effectue comme il suit : on introduit la liqueur, qui doit être assez étendue, dans une capsule de porcelaine, on la porte presque à l'ébullition, et on ajoute peu à peu une solution étendue de potasse caustique, jusqu'à ce que la précipitation soit complète. Il faut, autant que possible, éviter un excès d'alcali. On chauffe le liquide, pendant quelques minutes encore, à une température voisine de l'ébullition. On laisse un instant le précipité se rassembler, puis on décante aussitôt la liqueur limpide sur un filtre.

Le précipité qui se trouve dans la capsule est repris deux ou trois fois par l'eau bouillante, puis jeté en totalité sur le filtre, où l'on achève de le laver avec de l'eau chaude. Il ne reste plus alors qu'à dessécher l'oxyde de cuivre, à

le calciner au rouge et à le peser. Mais cette dernière opération exige quelques soins. Quand le précipité est sec, on le sépare aussi exactement que possible d'avec le filtre; on incinère celui-ci, et l'on ajoute les cendres à l'oxyde de cuivre, que l'on a placé dans un creuset de platine. On chauffe le creuset au rouge intense, puis on l'abandonne au refroidissement en le plaçant sous une cloche au-dessus d'un bain d'acide sulfurique, et on le pèse ensuite aussi rapidement que possible. Sans ces précautions le dosage serait trop fort, car l'oxyde de cuivre obtenu par précipitation est très-hygrométrique.

Quelquefois une petite quantité d'oxyde de cuivre adhère fortement à la capsule dans laquelle on a fait la précipitation; c'est ce qui arrive notamment quand le liquide a été chauffé trop longtemps. Il faut, dans ce cas, après avoir bien lavé la capsule, dissoudre l'oxyde de cuivre qui y est resté adhérent dans deux ou trois gouttes d'acide nitrique, et évaporer cette solution acide dans le creuset de platine contenant le précipité non encore calciné.

Ce mode de dosage s'applique également à une liqueur ammoniacale; il faut seulement avoir soin de filtrer très-rapidement, sans laisser le liquide se refroidir; si l'on néglige cette précaution, l'ammoniaque redissout une partie de l'oxyde de cuivre précipité, et le liquide filtré se colore en bleu.

Toutes les fois qu'une solution de cuivre a été précipitée par la potasse, il faut s'assurer que le liquide filtré ne retient pas de cuivre. On l'essaye par l'hydrogène sulfuré, il doit rester incolore. S'il se colorait en brun, ce serait un indice que la précipitation n'a pas été complète.

Lorsque la substance à analyser contient des matières or-

ganiques, celles-ci doivent être détruites par la calcination. On chauffe dans un creuset de porcelaine une quantité pesée du corps, jusqu'à ce que la matière organique soit complètement incinérée. Le résidu est repris par l'acide nitrique faible; on filtre la solution quand cela est nécessaire, puis on précipite le cuivre par la potasse d'après le procédé décrit.

La précipitation du cuivre par la potasse ne donne jamais des résultats très-exacts, parce que le précipité retient toujours une petite quantité d'alcali qu'il est impossible d'enlever par le lavage.

La plupart des combinaisons de l'oxyde de cuivre avec les acides organiques peuvent être analysées par le procédé suivant, qui dispense de la précipitation par la potasse. On calcine un poids déterminé du sel dans un creuset de porcelaine, on reprend le résidu par l'acide nitrique et l'on évapore; on recommence une ou deux fois cette opération, puis on décompose par une forte calcination le nitrate de cuivre, et l'on pèse le résidu.

2° Précipitation et dosage du cuivre à l'état de sulfure. — Quand le cuivre se trouve dans une liqueur en présence d'oxydes métalliques précipitables par la potasse, on effectue la séparation en le précipitant par l'hydrogène sulfuré. La liqueur peut être alcaline, neutre ou faiblement acide; il est bon qu'elle soit étendue et ne contienne qu'une très-petite quantité d'acide nitrique libre. On la sature par un courant de gaz sulfhydrique lavé. Aussitôt que la précipitation est complète, on recueille le sulfure sur un filtre et on le lave immédiatement et sans interruption avec de l'eau bouillante pure, puis on le dessèche en le laissant enveloppé dans le filtre. Ces précautions sont indispensables

pour empêcher qu'une partie du cuivre ne soit entraînée par les eaux de lavage, car le sulfure de cuivre se sulfatise au contact de l'air avec une extrême rapidité. Quand le sulfure de cuivre est sec, on le calcine à plusieurs reprises avec un peu de soufre dans un petit creuset de porcelaine muni de son couvercle. Par là, le précipité est converti en protosulfure cristallin, Cu^2S , dont on détermine le poids après le refroidissement. Il est à remarquer que ce protosulfure représente exactement le poids de l'oxyde.

3° Dosage du cuivre à l'état de sulfocyanure. — Ce procédé, qui convient particulièrement pour l'analyse des bronzes et des autres alliages de cuivre, est fondé sur l'insolubilité du sulfocyanure de cuivre, Cu^2CyS^2 , et la grande solubilité des sulfocyanures de tous les autres métaux dans une liqueur acide. Il comprend les trois opérations suivantes :

a. Effectuer la dissolution chlorhydrique de tous les métaux contenus dans la substance proposée, en évitant les agents oxydants ;

b. Ramener, par un réductif (l'acide hypophosphoreux ou l'acide sulfureux), le sel de cuivre au minimum, et verser une dissolution étendue de sulfocyanure de potassium, qui précipite immédiatement et complètement le cuivre seul ;

c. Doser le métal, en desséchant le sulfocyanure ainsi obtenu, Cu^2CyS^2 , à une température ménagée. Vérifier le dosage en transformant le sulfocyanure en sulfure Cu^2S , par fusion avec un peu de soufre, à l'abri du contact de l'air dans un creuset de porcelaine taré (M. RIVOT).

4° Méthode indirecte. — Le procédé suivant, qui est très-exact, peut être employé toutes les fois que la liqueur

ne contient pas de métal précipitable par le cuivre métallique. On introduit la solution cuivrique dans un flacon à large goulot pouvant boucher à l'émeri, et on ajoute de l'ammoniaque en excès suffisant pour que le liquide soit parfaitement limpide et coloré en beau bleu céleste. On introduit dans ce liquide une lame de cuivre bien décapée et exactement pesée, on achève de remplir le flacon avec de l'eau bouillie, puis on le bouche et on l'abandonne au repos. Le cuivre métallique transforme peu à peu le bioxyde de cuivre CuO en protoxyde Cu^2O . A la température ordinaire, cette réaction exige trois ou quatre jours; elle est achevée lorsque la liqueur est entièrement décolorée. On retire alors la lame de cuivre, on la lave, et, après l'avoir desséchée, on la pèse : la perte de poids qu'elle a éprouvée représente le poids du cuivre qui se trouvait dans la solution. Ce procédé exige beaucoup moins de temps quand on chauffe la liqueur; mais les résultats ne sont pas aussi exacts; généralement ils sont sensiblement trop élevés.

(M. LEVOL).

5° Dosage par les liqueurs titrées. — Le procédé suivant, qui permet de doser le cuivre rapidement et avec beaucoup d'exactitude, est fondé 1° sur la propriété que possèdent les sels de cuivre de se dissoudre dans l'ammoniaque, en formant une liqueur d'une couleur bleue très-intense; 2° sur la précipitation de cette liqueur ammoniacale par les sulfures solubles, et sa décoloration complète lorsqu'il ne reste plus de cuivre en dissolution.

La liqueur titrée dont on fait usage est une solution de sulfure de sodium. Pour doser le cuivre par cette méthode, on opère de la manière suivante : on pèse 1 gramme de la substance proposée, et on le dissout dans un excès d'acide

nitrique ou d'eau régale, s'il est nécessaire (minerais de cuivre). Quand l'attaque est terminée et que la plus grande partie de l'acide a été chassée par la chaleur, on laisse refroidir pendant quelques instants le matras, et l'on ajoute un excès considérable d'ammoniaque. On chauffe alors le matras de façon à déterminer une douce ébullition, et l'on y verse peu à peu la liqueur titrée de sulfure de sodium, préalablement mesurée dans une burette divisée en dixièmes de centimètre cube. Le cuivre se dépose à l'état d'oxy-sulfure $\text{CuO}, 5\text{CuS}$. Il est facile de saisir la fin de l'opération; il suffit de laisser le précipité se déposer et de laver les parois du ballon avec une fiole à jet remplie d'ammoniaque. Aussitôt que le liquide est décoloré, on cesse d'ajouter la solution de sulfure de sodium, et on lit sur la burette le nombre de centimètres cubes employés. Ce volume de liqueur titrée, consommé pour la décoloration, fait connaître la quantité de cuivre qui se trouvait en dissolution.

Avant chaque série d'essais, il est nécessaire de titrer rigoureusement la solution de sulfure de sodium. Dans ce but, on pèse 1 gramme de cuivre pur, on le dissout dans 5 ou 6 grammes d'acide nitrique, on ajoute à la liqueur 40 ou 50 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée; puis on détermine, en opérant comme il vient d'être dit, le nombre de centimètres cubes de la solution de sulfure alcalin qui est nécessaire pour produire la décoloration.

Cette méthode est applicable lors même que la solution de la matière renferme du fer au maximum, du cadmium, du plomb, de l'étain ou de l'antimoine; mais elle ne peut pas s'employer, si elle contient du cobalt, du nickel, du mercure ou de l'argent (M. PELOUZE).

SÉPARATIONS.

123. Cuivre et Plomb.

1° On ajoute de l'acide sulfurique en excès à la solution des deux métaux dans l'acide nitrique; on évapore jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se volatiliser, puis on laisse refroidir. Le résidu est repris par l'eau qui dissout le sulfate de cuivre. Le sulfate de plomb insoluble est recueilli sur un filtre. On le lave d'abord avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, et ensuite avec de l'alcool, et, après l'avoir desséché, on le calcine dans un creuset de porcelaine et on le pèse (101, 1°). Le cuivre est précipité du liquide filtré, par la potasse ou par l'hydrogène sulfuré.

2° On mélange avec un excès d'acide chlorhydrique la solution nitrique des deux métaux, on évapore au bain-marie, puis on ajoute une grande quantité d'alcool et un peu d'éther pour précipiter complètement le chlorure de plomb, que l'on recueille et dose d'après le procédé décrit (104). On chauffe la liqueur pour expulser l'alcool, et on dose le cuivre d'après l'une des méthodes indiquées.

124. Les oxydes de plomb et de cuivre ne peuvent pas être directement séparés par la potasse. Car, bien que l'oxyde de plomb soit très-soluble dans ce réactif, l'oxyde de cuivre précipité en retiendra une quantité notable, quel que soit d'ailleurs l'excès de réactif employé. Ce mode de séparation ne doit pas être tenté, même lorsqu'on ne cherche que des résultats approchés.

125. Cuivre et Argent. (Alliages monétaires, argent du commerce, etc.)

1° Tous les alliages de cuivre et d'argent peuvent être analysés par la coupellation avec du plomb (153).

2° On dissout l'alliage dans l'acide nitrique de force moyenne. S'il reste un résidu insoluble, de l'or, par exemple, on ajoute de l'eau et on filtre. L'argent est précipité de la solution nitrique chaude par un léger excès d'acide chlorhydrique étendu; on agite fortement le liquide et on dose le chlorure d'argent d'après le procédé décrit (106, 1°). On précipite par la potasse le cuivre contenu dans la liqueur filtrée.

126. **Cuivre et Mercure.** (Amalgame de cuivre.)

1° Quand la substance à analyser est un amalgame de cuivre, on la dissout dans l'eau régale.

La séparation du cuivre d'avec le mercure s'effectue très-exactement en précipitant, à l'aide d'un formiate alcalin, le mercure à l'état de protochlorure. On précipite dans la liqueur filtrée l'oxyde de cuivre par la potasse caustique.

2° Le cuivre peut être séparé d'avec le mercure au moyen du cyanure de potassium. Si la solution des deux métaux est très-acide, on la neutralise presque avec de la potasse, et l'on ajoute ensuite du cyanure de potassium, jusqu'à ce que le précipité qui prend d'abord naissance se soit complètement redissous. La liqueur contient alors le cuivre et le mercure sous forme de cyanure double. On la sature par l'hydrogène sulfuré; le mercure est complètement précipité à l'état de sulfure, tandis que le sulfure de cuivre est maintenu en dissolution à la faveur du cyanure de potassium. Pour rendre la séparation complète, on chasse l'hydrogène sulfuré par la chaleur et on ajoute une nou-

velle quantité de cyanure de potassium. On recueille alors le sulfure de mercure sur un filtre et on le lave avec soin. Pour déterminer le cuivre, on évapore la liqueur filtrée, à laquelle on ajoute de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que l'acide cyanhydrique soit entièrement expulsé; puis, après l'avoir étendue, on la précipite par la potasse (122, 1°).

127. **Cuivre et Cadmium.**

1° Le mode suivant de séparation est fondé sur l'insolubilité du carbonate de cadmium dans le carbonate d'ammoniaque. On ajoute à la solution du carbonate d'ammoniaque en excès; le carbonate de cadmium reste indissous, et la liqueur contient tout le cuivre avec une petite quantité de cadmium. On abandonne cette liqueur à l'air; le carbonate d'ammoniaque se volatilise lentement et laisse déposer d'abord le cadmium sans qu'il se précipite de cuivre.

2° Le cyanure de potassium permet d'effectuer cette séparation avec plus d'exactitude. On opère absolument comme pour séparer le cuivre d'avec le mercure (128, 2°). Le cadmium est précipité et dosé à l'état de sulfure. La liqueur filtrée est traitée à l'ébullition par les acides nitrique et sulfurique, et quand tout l'acide cyanhydrique est expulsé, on précipite le cuivre par la potasse (123, 1°).

BISMUTH.

Bi = 208.

DOSAGE.

128. Le bismuth est toujours dosé à l'état d'oxyde; suivant les circonstances, on le précipite de ses solutions par

le carbonate d'ammoniaque ou par l'hydrogène sulfuré.

1° Précipitation par le carbonate d'ammoniaque. —

Le bismuth ne doit être précipité par le carbonate d'ammoniaque que lorsque la solution a été faite avec l'acide nitrique et qu'elle ne contient aucun autre acide. On étend d'eau cette solution, et, sans avoir égard au précipité de sel basique qui peut se former, on la mélange avec un excès de carbonate d'ammoniaque en dissolution. On chauffe pendant quelques instants ce mélange presque jusqu'à l'ébullition, pour rendre la précipitation complète, puis on recueille le précipité bismuthique sur un filtre, et on le lave avec soin. Après avoir desséché ce précipité, on le sépare d'avec le filtre, et on le calcine dans un creuset de porcelaine à une température insuffisante pour le fondre : l'oxyde de bismuth perd par là sa couleur blanche et devient jaune. On en détermine le poids, auquel on ajoute celui des cendres provenant de l'incinération du filtre.

Si la liqueur contenait de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique, le résultat ne serait pas exact, car, dans ce cas, le précipité renfermerait toujours du chlorure ou du sulfate basique de bismuth.

2° Précipitation par l'hydrogène sulfuré. — On a recours à ce mode de dosage toutes les fois que la solution bismuthique contient de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique, dont la présence s'oppose à la précipitation du bismuth par le carbonate d'ammoniaque. La liqueur est étendue avec de l'eau additionnée d'acide acétique pour qu'elle ne soit pas troublée par la formation d'un sel basique, puis saturée par l'hydrogène sulfuré. On peut également précipiter le bismuth par le sulfhydrate d'ammoniaque après avoir neutralisé l'acide libre avec de l'ammo-

niaque. Après avoir recueilli et lavé le sulfure de bismuth, on le met encore humide et avec le filtre dans une capsule de porcelaine, et on le chauffe avec de l'acide nitrique de force moyenne jusqu'à complète décomposition. Quand le soufre séparé est devenu jaune, on ajoute de l'eau et on filtre le liquide; le soufre doit être lavé avec un mélange d'eau et d'acide nitrique. Le bismuth est ensuite précipité par le carbonate d'ammoniaque.

3° L'analyse du carbonate et du nitrate de bismuth peut se faire par la simple calcination de la substance dans un creuset de porcelaine. Le résidu est de l'oxyde de bismuth pur. Quant aux combinaisons de l'oxyde de bismuth avec les acides organiques, on les calcine dans un creuset de porcelaine jusqu'à destruction complète de la matière organique; on traite à plusieurs reprises le résidu par l'acide nitrique, que l'on évapore chaque fois, puis on chauffe pour décomposer le nitrate de bismuth.

SÉPARATIONS.

129. **Bismuth et Plomb.**

1° L'insolubilité du sulfate de plomb permet de séparer le plomb d'avec tous les autres métaux de ce groupe au moyen de l'acide sulfurique. Cette séparation s'effectue comme celle du cuivre d'avec le plomb (123, 1°). On précipite, dans la liqueur filtrée, le bismuth par l'hydrogène sulfuré.

2° On peut également séparer par l'acide chlorhydrique et l'alcool le bismuth d'avec le plomb; on traite la solution nitrique des deux métaux comme celle du cuivre et du plomb (123, 2°). Le plomb est dosé à l'état de chlorure. On

mélange la solution alcoolique de chlorure de bismuth avec de l'eau, on chasse l'alcool par la chaleur, puis on précipite le bismuth par l'hydrogène sulfuré.

3° On précipite les deux métaux par le carbonate d'ammoniaque, on lave le précipité et on le dissout dans l'acide acétique. On verse cette solution dans un flacon bouchant à l'émeri, dans lequel on a introduit une lame de plomb exactement pesée. On ajoute de l'eau en quantité suffisante pour que la lame de plomb plonge entièrement dans le liquide; puis on bouche le flacon et on l'abandonne pendant douze heures, en ayant soin de l'agiter fréquemment. Le plomb précipite tout le bismuth à l'état métallique; on le détache complètement de la lame de plomb, que l'on pèse de nouveau, et on le recueille sur un filtre. Quand le bismuth est bien lavé, on le dissout dans l'acide nitrique. Pour le doser, on le précipite par le carbonate d'ammoniaque. On peut également évaporer la solution nitrique et calciner le résidu. On détermine le plomb dans la liqueur filtrée en le précipitant par l'oxalate ou le carbonate d'ammoniaque. Pour connaître la quantité réelle de plomb qui se trouvait dans la substance à analyser, on défalque du résultat obtenu le poids représentant la perte éprouvée par la lame de plomb (M. ULLGREN).

4° Le chlorure de bismuth étant volatil, on peut effectuer la séparation du bismuth d'avec le plomb au moyen du chlore sec (148).

130. Bismuth et Argent.

1° On mélange la solution nitrique des deux métaux avec un excès d'acide chlorhydrique; on agite fortement pour que le précipité de chlorure d'argent se rassemble en gru-

meaux. L'argent est séparé et dosé à l'état de chlorure (106, 1°). Dans la liqueur filtrée on précipite le bismuth par l'hydrogène sulfuré (128, 2°).

2° Au moyen du cyanure de potassium on peut séparer le bismuth, non-seulement d'avec l'argent, mais aussi d'avec le mercure, le cuivre et le cadmium. On précipite la solution étendue par un léger excès de carbonate de soude, on ajoute du cyanure de potassium, on chauffe modérément pendant quelque temps, puis on recueille le précipité sur un filtre et on le lave complètement. Ce précipité de carbonate de bismuth retenant toujours une quantité variable de carbonate alcalin, dont il est impossible de le débarrasser entièrement par les lavages, on le dissout dans l'acide chlorhydrique et on précipite ensuite le bismuth par l'hydrogène sulfuré. L'argent se trouve dans la liqueur filtrée à l'état de cyanure double; par l'addition d'un excès d'acide nitrique étendu, on précipite le cyanure d'argent que l'on soumet au traitement décrit précédemment (106, 3°).

3° Quand le bismuth se trouve allié à l'argent (ainsi qu'au cuivre et au plomb), la séparation s'effectue commodément par l'action du chlore sec sur l'alliage (148).

131. **Bismuth et Mercure.**

1° La séparation s'effectue au moyen du cyanure de potassium, comme celle du plomb d'avec le mercure (114, 1°).

2° Comme les composés bismuthiques ne sont pas réductibles par le protochlorure d'étain ou l'acide phosphoreux, on peut faire usage de ces réactifs pour précipiter le mercure à l'état métallique (110, 1°). L'emploi de l'acide phosphoreux est, dans ce cas, plus avantageux, car on peut im-

médiatement précipiter dans la liqueur filtrée le bismuth par l'hydrogène sulfuré.

132. Bismuth et Cuivre.

1° La méthode la plus simple pour séparer ces deux métaux l'un d'avec l'autre consiste à mélanger leur solution nitrique avec un excès de carbonate d'ammoniaque. Tout le carbonate de bismuth reste précipité, tandis que celui de cuivre se redissout complètement à la faveur de l'excès de carbonate d'ammoniaque. On laisse pendant quelque temps la liqueur digérer dans un endroit chaud, puis on recueille le précipité bismuthique sur un filtre et on le lave en ayant soin de l'arroser de temps à autre avec une solution de carbonate d'ammoniaque. Quand la solution primitive ne contient ni acide sulfurique ni acide chlorhydrique, le précipité de carbonate de bismuth peut être immédiatement desséché, calciné et pesé ; si tel n'est pas le cas, il faut le redissoudre dans l'acide nitrique et précipiter de nouveau le bismuth, soit par le carbonate d'ammoniaque, soit par l'hydrogène sulfuré. Pour doser le cuivre, on chauffe la liqueur filtrée pour en éliminer le carbonate d'ammoniaque, puis on ajoute un peu d'ammoniaque caustique et on précipite, à chaud, par la potasse (122, 1°).

2° La séparation du cuivre d'avec le bismuth s'effectue plus rigoureusement au moyen du cyanure de potassium. On opère comme pour la séparation du bismuth d'avec l'argent (130, 2°). Par l'ébullition prolongée du liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique et addition d'acide nitrique, on détruit le cyanure double dissous et on transforme le cuivre en chlorure. Ce métal est ensuite précipité par la potasse.

Les sulfures de bismuth et de cuivre mélangés peuvent

être séparés très-exactement par une solution de cyanure de potassium. Le sulfure de cuivre se dissout facilement et en totalité, tandis que le sulfure de bismuth reste pour résidu.

3° Le chlore sec fournit le meilleur mode d'analyse pour les alliages de cuivre et de bismuth (148).

133. **Bismuth et Cadmium.**

Cette séparation s'effectue par le cyanure de potassium, comme celle du bismuth ou du plomb d'avec le mercure (114, 1°).

On pourrait également les séparer par l'ammoniaque, dont un excès dissout facilement l'oxyde de cadmium sans qu'il se dissolve de l'oxyde de bismuth.

134. **Séparation de tous les métaux du deuxième groupe.**

Plomb et Bismuth. — On mélange la solution étendue avec du carbonate de soude, puis avec un excès de cyanure de potassium; on laisse digérer pendant quelque temps à une douce chaleur et l'on filtre. Le précipité recueilli sur le filtre contient le plomb et le bismuth à l'état de carbonate; on effectue la séparation de ces deux métaux d'après l'un des procédés décrits ci-dessus.

Argent. — On ajoute à la liqueur filtrée un excès d'acide nitrique faible; il ne se précipite que du cyanure d'argent, que l'on recueille et dose sous cette forme (106, 3°).

Mercure et Cadmium. — Le liquide acide, séparé du cyanure d'argent, est de nouveau neutralisé par le carbonate de soude et mélangé avec du cyanure de potassium

en excès. On le sature d'hydrogène sulfuré, on ajoute encore un peu de cyanure de potassium pour redissoudre une petite quantité de sulfure de cuivre qui pourrait s'être précipité, et l'on recueille sur un filtre le mélange des sulfures de mercure et de cadmium. Après avoir épuisé ce mélange avec du cyanure de potassium, on achève de le laver à l'eau, puis on le traite par l'acide chlorhydrique bouillant additionné de chlorate de potasse, jusqu'à complète décomposition. On traite la solution ainsi obtenue par l'un des procédés indiqués pour la séparation du mercure d'avec le cadmium (121).

Cuivre. — Le liquide séparé du précipité des sulfures de mercure et de cadmium ne contient plus que le cuivre; pour doser ce métal, on fait bouillir la liqueur avec de l'acide nitrique, et on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à ce que tout l'acide cyanhydrique soit expulsé, puis on précipite le cuivre par la potasse (123, 1°).

Séparation des métaux du premier groupe d'avec les métaux du deuxième groupe.

A. — MÉTHODE GÉNÉRALE.

135. Cette séparation est basée sur la propriété que possèdent les sulfures des métaux du premier groupe, de former avec les sulfures alcalins des combinaisons salines solubles dans l'eau, propriété dont ne jouissent pas les sulfures des métaux du deuxième groupe. L'or et le platine excepté, on peut de cette manière séparer les uns d'avec les autres tous les métaux des deux premiers

groupes. L'opération s'exécute par voie sèche ou par voie humide.

1° *Voie humide.* — Quand la substance à analyser ne contient que des métaux des deux premiers groupes, on neutralise la solution avec de l'ammoniaque et l'on ajoute un excès suffisant de sulfhydrate d'ammoniaque chargé de soufre. On décante la liqueur limpide et l'on fait digérer à une douce chaleur le résidu insoluble avec une nouvelle quantité de sulfhydrate d'ammoniaque. Ce résidu contient à l'état de sulfures tous les métaux de ce deuxième groupe; on le recueille sur un filtre et on le lave complètement avec de l'eau additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque. La séparation des métaux de ce groupe s'effectue par le procédé général qui a été décrit précédemment (134).

La liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage renferme l'étain, l'antimoine et l'arsenic à l'état de sulfosels; on la mélange peu à peu avec un excès d'acide chlorhydrique, on laisse déposer et on recueille sur un filtre le précipité des sulfures métalliques mélangés avec du soufre. Ce précipité doit être traité par la méthode décrite pour la séparation de l'étain, de l'antimoine et de l'arsenic (99).

En présence des métaux du troisième groupe ou des combinaisons des alcalis terreux avec les acides oxalique, phosphorique, etc., on traite la solution acide par l'hydrogène sulfuré. On sépare ainsi à l'état de sulfures tous les métaux des deux premiers groupes. Le précipité doit être immédiatement mis en digestion, pendant longtemps et à une douce chaleur, avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque jaune; on filtre la solution limpide, on traite de nouveau le résidu par le sulfhydrate d'ammoniaque, puis

on recueille les sulfures insolubles et on les lave avec une solution d'hydrogène sulfuré. Les précautions à prendre pour que la séparation soit aussi complète que possible seront indiquées plus loin (troisième groupe).

2^o *Voie sèche.* — Ce mode de séparation est préférable à celui qui vient d'être décrit pour l'analyse des substances solides. On fond, dans un creuset de porcelaine couvert, le mélange intime d'une partie de la substance à analyser avec trois parties de carbonate de soude sec et trois parties de soufre. Quand la matière est en parfaite fusion et que le soufre en excès a été volatilisé, on laisse refroidir et on traite la masse par l'eau bouillante. Les métaux du premier groupe, transformés en sulfosels, se dissolvent, tandis que ceux du deuxième (et du troisième) restent sous forme de sulfures insolubles. Le résidu et la solution sont isolés par le filtre et analysés séparément. Ce traitement est applicable même à l'acide stannique calciné, dont on effectue facilement de cette manière la séparation d'avec le fer, le cuivre, etc. (M. H. ROSE.)

B. — MÉTHODES SPÉCIALES

136. Nous décrirons ici les diverses méthodes de séparation dont on fait usage pour l'analyse des substances contenant certains métaux des deux premiers groupes.

137. Or et Argent.

La méthode usuelle d'analyse des alliages d'or et d'argent sera décrite plus loin (152). Elle consiste à traiter l'alliage par l'acide nitrique, après l'avoir amené par l'*in-*

quartation à contenir approximativement une partie d'or pour trois parties d'argent; ce dernier métal est entièrement dissous et l'or reste seul pour résidu. Voici d'autres modes de séparation à l'aide desquels on analyse ces alliages sans avoir recours à l'inquartation.

1° *Séparation par l'eau régale.* — Un alliage contenant moins de 15 p. 100 d'argent peut être analysé par l'eau régale, qui dissout, dans ce cas, tout l'or et laisse l'argent à l'état de chlorure. L'alliage doit être réduit en lames minces. Quand l'action est terminée, on chasse l'acide nitrique par l'évaporation et on étend avec de l'eau pour séparer complètement le chlorure d'argent. Celui-ci est recueilli sur un filtre et on dose l'or dans la liqueur filtrée en le précipitant par le protosulfate de fer ou par l'acide oxalique.

2° *Séparation par l'acide nitrique.* — Quand l'alliage contient plus de 80 p. 100 d'argent, on le soumet, après l'avoir laminé, à l'action de l'acide nitrique pur; tout l'argent est dissous et l'or reste à l'état métallique. On lave le résidu d'or et on en détermine le poids; on le dissout ensuite dans l'eau régale pour le séparer d'avec les traces d'argent qu'il aurait pu retenir. Dans la liqueur filtrée on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique.

Les alliages dont la teneur en argent est comprise entre 15 et 80 p. 100 ne peuvent pas être analysés par l'acide nitrique, qui ne dissout plus alors la totalité de l'argent. On ne peut pas davantage les séparer par l'eau régale, car l'abondance du chlorure d'argent empêche la dissolution complète de l'or. Dans ce cas, il faut fondre l'alliage, avec trois fois son poids de plomb, dans un creuset de porce-

laine et traiter le culot par l'acide nitrique; à la faveur du plomb tout l'argent est dissous et le résidu est de l'or pur. Dans la liqueur isolée de l'or par le filtre, on sépare l'argent d'avec le plomb au moyen du cyanure de potassium (108, 3°).

3° *Séparation par l'acide sulfurique.* — Tous les alliages d'or et d'argent, quelles que soient les proportions relatives des deux métaux, peuvent être analysés à l'aide de l'acide sulfurique. On réduit l'alliage en lame très-mince et on le chauffe dans une grande capsule, avec de l'acide sulfurique concentré. L'action est terminée quand le dégagement de gaz a cessé et que l'acide sulfurique commence à se volatiliser en vapeurs épaisses. On ajoute de l'eau bouillante en quantité suffisante pour dissoudre tout le sulfate d'argent formé et on décante la solution. Le résidu d'or métallique est repris, à chaud, par une petite quantité d'acide sulfurique, puis lavé d'une manière complète, calciné et pesé. L'argent est dosé à l'état de chlorure; on le précipite de sa solution par l'acide chlorhydrique.

4° *Séparation par le bisulfate de potasse.* — Par la fusion de l'alliage avec du bisulfate de potasse, dans un grand creuset de platine, on opère la séparation quantitative de l'or d'avec l'argent avec plus de certitude encore que par l'acide sulfurique. Il convient néanmoins de fondre une seconde fois le résidu avec du bisulfate, pour le débarrasser des dernières traces d'argent.

138. Platine et Argent.

Les alliages de platine et d'argent ne peuvent être analysés ni par l'acide nitrique, ni par l'eau régale. Traités par ce dernier agent, une partie du platine se recouvre de chlorure d'argent et échappe à l'action. Bien que l'acide

nitrique n'attaque pas le platine pur, il peut en dissoudre une quantité notable quand ce métal est allié avec de l'argent; d'ailleurs le platine se sépare sous la forme d'une poudre impalpable qui reste en suspension dans l'acide et qu'il n'est pas possible de recueillir et de doser.

La séparation quantitative de ces deux métaux s'effectue facilement et avec exactitude au moyen de l'acide sulfurique. L'alliage à analyser ne doit pas dépasser le poids de 0^{gr},5; il est réduit en lame très-mince et soumis au traitement décrit pour la séparation de l'or d'avec l'argent (137, 3°). Le platine indissous conserve ordinairement la forme de l'alliage, mais il suffit de le toucher avec une baguette de verre pour le réduire en une poudre lamellaire. Après le refroidissement on étend la solution acide avec de l'eau; la majeure partie du sulfate d'argent se sépare, on le redissout dans une quantité suffisante d'eau chaude. On fait bouillir le résidu de platine avec de l'eau, on le traite de nouveau par une petite quantité d'acide sulfurique concentré, puis on le lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne soit plus troublée par l'acide chlorhydrique. L'argent en dissolution est précipité par l'acide chlorhydrique et dosé à l'état de chlorure. Le platine étant calciné et pesé, on le dissout dans l'eau régale et on le dose par les procédés ordinaires; la solution étendue avec de l'eau laisse en général précipiter une petite quantité de chlorure d'argent dont on tient compte.

139. Or, Platine et Argent.

La séparation de ces trois métaux s'effectue par l'acide sulfurique concentré, comme celle de l'argent d'avec l'or

ou le platine. L'argent dissous est dosé à l'état de chlorure. On dissout dans l'eau régale le résidu insoluble d'or et de platine, on étend la solution avec de l'eau et l'on sépare ces deux métaux par l'une des méthodes décrites.

Le platine, allié à la fois à l'or et à l'argent, se comporte avec l'acide nitrique d'une manière sensiblement différente que lorsqu'il est allié avec l'argent seulement. Quand on traite par l'acide nitrique fort un alliage de ces trois métaux, ne contenant pas plus de 10 p. 100 de platine, ce dernier métal se dissout en totalité avec l'argent et il ne reste que de l'or pur pour résidu. D'après cela, les alliages d'or, de platine et d'argent, très-riches en argent, peuvent être facilement analysés de la manière suivante : on traite par l'acide sulfurique concentré une portion de l'alliage et l'on pèse le résidu d'or et de platine : l'argent est déterminé par différence. On attaque par l'acide nitrique fort une autre portion de l'alliage et on prend le poids du résidu d'or pur ; en retranchant ce poids de celui du résidu laissé par l'acide sulfurique on a la quantité de platine.

140. Or, Plomb et Bismuth.

Quand une solution contient à la fois ces trois métaux, on peut effectuer la séparation au moyen du cyanure de potassium. On opère comme s'il s'agissait de séparer le plomb ou le bismuth d'avec le mercure (114, 1°). Le cyanure double d'or et de potassium en dissolution est détruit par l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique, et quand tout l'acide cyanhydrique est expulsé, on détermine l'or par l'une des méthodes décrites (78 à 81).

141. Or et Mercure.

On volatilise le mercure par la calcination et l'on en détermine la quantité, soit par perte, soit en le condensant et en prenant directement son poids (110, 2°).

142. Or et Cuivre.

1° Par la coupellation (153).

2° On dissout l'alliage dans l'eau régale, on concentre pour chasser l'acide nitrique. Dans la solution étendue on précipite l'or par l'acide oxalique (80), puis dans la liqueur filtrée le cuivre par la potasse (123, 1°).

143. Étain et Plomb. (Soudure des plombiers, etc.)

On attaque l'alliage par de l'acide nitrique de force moyenne et l'on chauffe jusqu'à ce que l'étain soit complètement transformé en une masse blanche d'acide stannique. On ajoute de l'eau, on recueille le résidu d'acide stannique, et après l'avoir complètement lavé, on le dessèche, puis on le calcine. Dans la liqueur filtrée on dose le plomb en le précipitant par l'acide sulfurique.

144. Étain et Mercure. (Amalgame d'étain.)

On dissout l'amalgame dans l'eau régale, on sursature la solution par l'ammoniaque, puis on ajoute un excès de sulfhydrate d'ammoniaque et on laisse digérer le tout dans un flacon fermé. Le bisulfure d'étain se dissout complètement et le mercure se sépare sous forme de sulfure noir. On recueille celui-ci sur un filtre taré, on le lave avec du sulfhydrate d'ammoniaque étendu de beaucoup d'eau, et on le dessèche à 100 degrés.

Dans la liqueur filtrée on précipite le bisulfure d'étain par un léger excès d'acide chlorhydrique. Le précipité est

recueilli, lavé, desséché et transformé par le grillage en acide stannique (88, 2°).

Quand on n'a en vue que la détermination du mercure, on précipite par le protochlorure d'étain la solution de l'alliage dans l'eau régale.

145. **Étain et Cuivre.** (Bronze, métal des cloches, etc.)

1° On traite l'alliage réduit en limaille par l'acide nitrique fort, on évapore la majeure partie de l'acide en excès et on étend le résidu avec de l'eau chaude. L'acide stannique insoluble est recueilli et dosé; dans la liqueur filtrée on précipite le cuivre par la potasse.

Les bronzes peuvent contenir, outre l'étain et le cuivre, des quantités variables de plomb, de fer et de zinc. Dans ce cas, on précipite d'abord le plomb par l'acide sulfurique, puis le cuivre par l'hydrogène sulfuré. Le liquide, séparé du sulfure de cuivre par le filtre, est chauffé avec un peu de chlorate de potasse, puis mélangé avec de l'ammoniaque en excès; le sesquioxyde de fer est précipité. Le zinc reste en dissolution dans la liqueur ammoniacale, on le précipite par le sulfhydrate d'ammoniaque.

La méthode précédente, généralement employée pour l'analyse des bronzes, ne fournit pas des résultats très-exacts, car l'acide stannique retient une certaine quantité de cuivre et des autres métaux qui se trouvent dans l'alliage. On effectue une séparation plus rigoureuse par les procédés indiqués ci-dessous (1).

2° On dissout l'alliage dans de l'eau régale étendue d'eau,

(1) La méthode de M. Hautefeuille, qui sera décrite plus bas pour l'analyse des alliages de cuivre et de zinc, convient aussi très-bien pour l'analyse des bronzes.

on précipite par le carbonate de soude, on chauffe à l'ébullition, et on ajoute un excès d'acide nitrique avec lequel on laisse le tout en digestion. L'acide stannique insoluble reste pour résidu, on le sépare par le filtre; la liqueur filtrée tient en dissolution le cuivre et les autres métaux.

3° L'analyse s'effectue très-rigoureusement par la calcination de l'alliage dans un courant de chlore sec (148). Le chlorure d'étain et une partie du chlorure de fer sont volatilisés et condensés dans l'eau; les chlorures de cuivre, de plomb et de zinc restent pour résidu.

4° Un dernier procédé est fondé sur l'insolubilité du sulfocyanure de cuivre, Cu^2 , CyS^2 , et la grande solubilité des sulfocyanures de tous les autres métaux dans une liqueur acide. On dissout l'alliage dans l'eau régale et l'on évapore à sec pour éliminer l'acide nitrique. Le résidu est repris par l'acide chlorhydrique; la solution, étendue d'eau, est traitée par l'acide hypophosphoreux ou l'acide sulfureux pour ramener le sel de cuivre au minimum. On ajoute alors une solution étendue de sulfocyanure de potassium qui précipite immédiatement et complètement le cuivre seul. Le précipité de sulfocyanure de cuivre est recueilli sur un filtre taré, lavé avec soin, puis desséché à 100 ou 120 degrés et pesé. Pour vérifier le dosage, on transforme le sulfocyanure en protosulfure de cuivre Cu^2S par fusion avec un peu de soufre, à l'abri du contact de l'air, dans un creuset de porcelaine taré. (M. Rivot.)

146. **Étain, Plomb et Bismuth.**

L'alliage est traité par l'acide nitrique de force moyenne. On sursature par l'ammoniaque et l'on fait digérer la masse, en vase clos, avec un excès de sulfhydrate d'ammo-

niaque. L'étain seul est dissous sous forme de sulfostannate d'ammoniaque; on sépare cette solution par le filtre, on lave les sulfures insolubles avec du sulfhydrate d'ammoniaque étendu de beaucoup d'eau et on les dessèche. Le sulfure d'étain est précipité de sa solution par l'acide chlorhydrique; on le recueille sur un filtre, on le lave et on le dessèche, puis on le transforme par le grillage en acide stannique (88, 2°). Le mélange de sulfure de plomb et de sulfure de bismuth est détaché aussi complètement que possible d'avec le filtre, on incinère le filtre à part, dans un creuset de porcelaine et l'on réunit les cendres au précipité. On traite celui-ci dans une grande capsule par l'acide nitrique, on ajoute de l'acide sulfurique, et l'on évapore pour chasser l'acide nitrique. On opère ensuite la séparation du sulfate de plomb d'avec le sulfate de bismuth (129, 1°).

147. Antimoine et Plomb. (Caractères d'imprimerie.)

L'alliage, très-divisé, est attaqué, dans un ballon, par l'acide nitrique; on sursature par l'ammoniaque, on ajoute un excès de sulfhydrate d'ammoniaque et on laisse digérer la masse dans le ballon bouché jusqu'à ce que le résidu soit devenu tout à fait noir. La solution étant étendue avec de l'eau, on recueille le sulfure de plomb sur un filtre taré et desséché; on le lave avec de l'eau mélangée avec un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, puis avec de l'eau pure. Après l'avoir desséché à 150 degrés, on le pèse.

Pour précipiter le sulfure d'antimoine dissous, on ajoute peu à peu à la liqueur filtrée un léger excès d'acide sulfurique étendu, et on abandonne le mélange au contact de l'air, jusqu'à ce que la majeure partie de l'hydrogène sul-

furé se soit dégagée. On recueille alors le précipité sur un filtre taré et desséché, on le lave complètement et on le dessèche à 100 degrés. Comme ce sulfure est mélangé avec du soufre, il est nécessaire de déterminer sa composition par l'une des méthodes décrites (91).

148. Séparation des métaux dont les chlorures sont fixes d'avec ceux dont les chlorures sont volatils. —

Le chlorure sec donne le moyen de séparer très-rigoureusement plusieurs métaux dont les chlorures sont volatils d'avec ceux dont les chlorures sont fixes. La substance à analyser est chauffée dans un courant de chlore desséché, les chlorures volatilisés sont condensés dans l'eau. Le résidu fixe et la solution sont analysés séparément. Voici les métaux dont on peut effectuer la séparation par ce procédé :

MÉTAUX <i>dont les chlorures sont fixes.</i>	MÉTAUX. <i>dont les chlorures sont volatils.</i>
PLOMB.	MERCURE.
ARGENT.	BISMUTH.
CUIVRE.	ÉTAIN.
	ANTIMOINE.
	ARSENIC.

Le zinc et le cadmium restent également dans le résidu fixe quand on n'a pas chauffé à une température trop élevée. Le fer est partiellement entraîné avec les chlorures volatils, mais une portion reste toujours dans le résidu. Pour éliminer complètement le chlorure de bismuth, il faut que la température soit assez élevée, mais elle doit cependant être insuffisante pour volatiliser une partie du chlorure de plomb.

Ce mode de séparation convient également bien pour

l'analyse des alliages (bronzes, etc.) ou pour les combinaisons oxydées ou sulfurées. Les sulfures multiples que l'on rencontre dans la nature peuvent directement être analysés par ce procédé; dans ce cas sont les minéraux suivants :

Bourbonite.....	$3\text{CuS}, \text{SbS}^3 + 2[3\text{PbS}, \text{SbS}^3]$		
Argent rouge.....	} $3\text{AgS} + \text{AsS}^3$ $3\text{AgS} + \text{SbS}^3$ $\text{AgS} + \text{SbS}^3$ (Miargyrite). $6\text{AgS} + \text{SbS}^3$		
		Argent gris (<i>Fahlerz</i>).....	$(\text{CuS}, \text{AgS}, \text{FeS}, \text{ZnS}, \text{HgS})^4(\text{SbS}^3, \text{AsS}^3)$.
		(Sulfures non plombeux).	
		Argent blanc.....	$(\text{Ag}_2\text{S}, \text{PbS}, \text{FeS}) + \text{SbS}^3$.
(Sulfures plombeux).			
Wismuth-bleierz.....	$\text{AgS} + 2\text{PbS} + 2 \text{BiS}$.		
(Sulfure d'argent, de plomb et de bismuth.)			
Etc.....			

L'opération s'exécute dans un appareil dont la figure ci-con-
tre donne la disposition. On introduit une certaine quantité
de la substance, bien desséchée, dans la boule *d* d'un tube
recourbé à angle droit; le tube à boule ayant été posé avant
l'introduction de la matière, une nouvelle pesée donne le
poids de la substance soumise à l'analyse. Pour que la ma-
tière se trouve en totalité dans la boule et qu'aucune par-
celle ne reste adhérente aux
parois du tube, il faut avoir
soin de l'introduire à l'aide
d'un autre tube pénétrant jus-
que dans l'intérieur de la boule
(fig. 55). Si, malgré cette pré-
caution, un peu de matière
restait dans la branche du
tube, on la refoulerait dans la boule avec une barbe de
plume. On fait plonger l'extrémité de la branche verticale

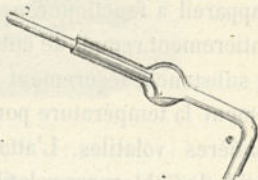


Fig. 55.

du tube à boule dans une fiole *e* (fig. 56), contenant de l'eau; l'extrémité de la branche horizontale est mise en communication avec un appareil dégageant du chlore sec;

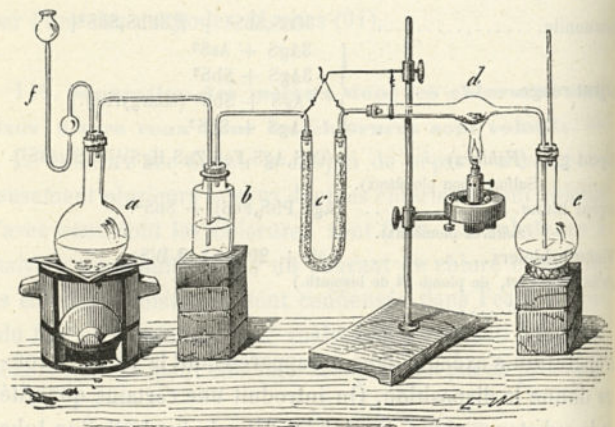


Fig. 56.

a ballon où se dégage le chlore; *b* flacon contenant de l'acide sulfurique concentré; *c* tube en U rempli de fragments de chlorure de calcium; *f* tube de sûreté. Lorsque l'appareil a fonctionné pendant quelque temps et qu'il est entièrement rempli de chlore, on chauffe la boule contenant la substance, légèrement d'abord, puis en élevant graduellement la température pour chasser les dernières traces de matières volatiles. L'attaque commence ordinairement à froid; les chlorures volatils se dégagent, passent à la distillation et sont reçus dans l'eau, qui les décompose et les dissout. Quand la substance soumise à l'analyse contient de l'antimoine, on ajoute une petite quantité d'acide chlorhy-

drique et d'acide tartrique à l'eau destinée à condenser les chlorures volatils.

Il importe pour le succès de l'opération de ne chauffer la boule que très-modérément et quand toute action, à froid, a cessé. Le courant de chlore doit être très-lent, surtout lorsqu'on chauffe la boule; sans cette précaution, les vapeurs des produits volatilisés pourraient traverser le liquide sans y être absorbées. Il est facile de condenser très-complètement les chlorures volatils en substituant au ballon une sorte de tube en U à trois boules (fig. 57). L'une

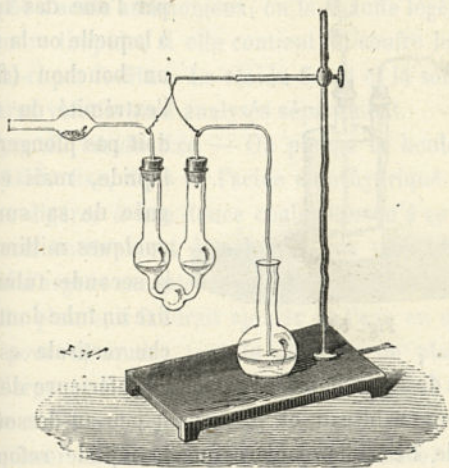


Fig. 57.

des branches verticales de ce tube est fixée à l'aide d'un bon bouchon à la branche recourbée du tube à boule, dont l'extrémité ne fait que dépasser le bouchon et ne pénètre pas dans le liquide; l'autre branche reçoit un tube destiné

à conduire le chlore dans un flacon contenant de l'alcool. La quantité de liquide introduite dans l'appareil condensateur doit être telle que les boules des branches verticales ne soient remplies qu'au tiers. Avec cette disposition, le liquide ne peut dans aucun cas arriver dans la boule chauffée, car, après s'être élevé jusqu'à une certaine hauteur dans la branche verticale, il est forcé de redescendre.

A défaut d'un tube en U à trois boules, on peut faire usage d'un petit flacon à deux tubulures. La branche

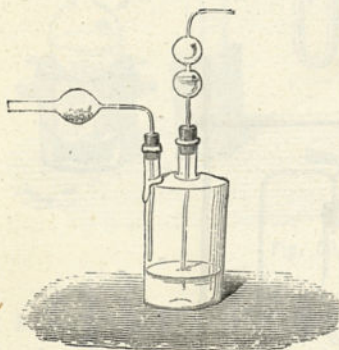


Fig. 58.

verticale du tube à boule pénètre dans le flacon par l'une des tubulures à laquelle on la fixe avec un bouchon (fig. 58); l'extrémité du tube ne doit pas plonger dans le liquide, mais être éloignée de sa surface de quelques millimètres. A la seconde tubulure on fixe un tube dont la branche verticale est munie d'une ou de deux boules; l'extrémité inférieure de ce tube est coupée en biseau et plonge un peu au-dessous de la surface de l'eau, de manière que le liquide refoulé dans le tube soit obligé de redescendre quand les boules sont remplies à la moitié ou aux deux tiers.

Lorsque l'action est terminée et qu'il ne se dégage plus de matières volatiles de la boule chauffée, on laisse refroidir l'appareil, puis on coupe le tube dans le voisinage de la boule. Une portion des chlorures volatils reste ordi-

nairement condensée dans cette partie du tube ; il ne faut pas chercher à l'enlever directement par des lavages, car le contact de l'eau avec la matière donnerait lieu à une élévation de température considérable d'où il pourrait résulter une perte. La meilleure manière de faire dissoudre ce sublimé consiste à faire passer dans le tube, à l'aide d'un aspirateur, un courant d'air saturé d'humidité ; les chlorures tombent peu à peu en déliquescence et se rendent dans le condensateur. Par des lavages à l'eau on enlève ensuite les dernières traces de matière.

Lorsque la solution des chlorures volatils est troublée par un dépôt d'acide antimonieux, on la chauffe légèrement pour la rendre limpide ; si elle contient du soufre libre, on sépare celui-ci par le filtre. Le résidu fixe *a* et la solution *b* des chlorures volatils sont analysés séparément.

a. Analyse du résidu fixe. — On plonge la boule, contenant le résidu fixe, dans de l'acide chlorhydrique étendu et on laisse digérer à une douce chaleur jusqu'à ce que la masse se soit entièrement détachée et que tous les chlorures, celui d'argent excepté, soient dissous. Si la substance contenait du plomb, il faudrait ajouter de l'eau en quantité suffisante pour dissoudre tout le chlorure de plomb. Le chlorure d'argent est recueilli sur un filtre et dosé d'après la méthode ordinaire.

On fait passer lentement, dans la liqueur filtrée, un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à saturation complète. Si le précipité que l'on obtient est un mélange de sulfure de plomb et de sulfure de cuivre, on le traite par l'acide nitrique et on effectue ensuite la séparation des deux métaux au moyen de l'acide sulfurique (123, 1°). Quand le précipité ne contient que l'un de ces sulfures, on le soumet au

traitement décrit pour le dosage du cuivre (122), ou pour celui du plomb (100).

Lorsque la liqueur séparée du précipité produit par l'hydrogène sulfuré contient du fer ou du zinc, on la porte à l'ébullition et l'on ajoute un peu de chlorate de potasse pour faire passer le fer au maximum; on effectue ensuite la séparation et le dosage de ces deux métaux par les procédés qui seront décrits plus loin.

b. Analyse de la solution des chlorures volatilisés. — Dans le cas le plus général, cette solution peut contenir de l'étain, de l'antimoine, de l'arsenic, du mercure, du bismuth, du fer et du soufre, soit à l'état libre, soit sous celui d'acide sulfurique.

On pourrait doser l'acide sulfurique en le précipitant par le chlorure de baryum et éliminant ensuite par l'acide sulfurique l'excès du réactif employé. Mais il est plus commode de faire une détermination spéciale du soufre. On réduit la substance en poudre impalpable, l'on en prend un poids déterminé que l'on mélange très-intimement avec trois parties de chlorate de potasse en poudre fine et trois parties de carbonate de soude sec. On introduit ce mélange dans un creuset de porcelaine, au fond duquel on a placé une couche de carbonate de soude, et on le chauffe, très-modérément d'abord et avec précaution, puis on élève graduellement la température jusqu'à décomposition complète du chlorate de potasse. Après le refroidissement on traite la masse fondue par l'eau bouillante, on filtre la solution, on l'acidifie faiblement par l'acide chlorhydrique et l'on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Pour avoir la quantité de soufre, il suffit de multiplier le poids du sulfate de baryte obtenu par le nombre 0,1373.

Avant d'effectuer la séparation et le dosage des divers métaux qui se trouvent dans la solution, il faut, quand celle-ci contient de l'arsenic, le ramener au minimum par l'acide sulfureux (95, 4°). On sature alors la liqueur par l'hydrogène sulfuré, on laisse le précipité se rassembler, puis on le sépare du liquide surnageant et on le fait digérer avec du sulphydrate d'ammoniaque contenant un excès de soufre. Quand le précipité est devenu noir, on le recueille sur un filtre et on le lave d'abord avec de l'eau additionnée de sulphydrate d'ammoniaque, puis avec de l'eau pure.

La liqueur filtrée peut contenir de l'étain, de l'antimoine et de l'arsenic; on les précipite sous forme de sulfures par un excès d'acide sulfurique faible et l'on soumet le précipité aux traitements indiqués pour les séparations et les dosages de ces métaux (99).

Le filtre renferme du sulfure de mercure, du sulfure de bismuth ou un mélange des deux. On fait bouillir le filtre et son contenu avec de l'acide chlorhydrique auquel on ajoute un peu de chlorate de potasse jusqu'à ce que le soufre séparé soit devenu d'un jaune pur. La solution étendue d'eau, filtrée et réunie aux eaux de lavage, doit ensuite être traitée d'après les méthodes décrites pour le dosage du mercure (109, 110), pour celui du bismuth (128), ou pour la séparation de ces deux métaux l'un d'avec l'autre (131).

Le liquide séparé par le filtre du précipité produit par l'hydrogène sulfuré peut contenir une partie du fer qui se trouvait dans la substance soumise à l'analyse. Si cette solution a été mélangée avec de l'acide tartrique, le fer ne peut pas être précipité par un réactif autre que le sulphydrate d'ammoniaque. On traite ce précipité par le procédé qui sera décrit au dosage du fer. Quand la quantité de sul-

pure de fer est très-minime, on peut simplement incinérer le filtre sans détacher le précipité, et griller le résidu jusqu'à ce que le fer soit complètement transformé en oxyde.

COUPELLATION

149. Cette opération ingénieuse, dont le principe a déjà été donné dans le premier volume de cet ouvrage (p. 371, 2^e édition), fournit sans contredit le moyen de déterminer avec le plus de certitude de très-petites quantités d'argent dans les divers alliages. Les coupellations s'exécutent

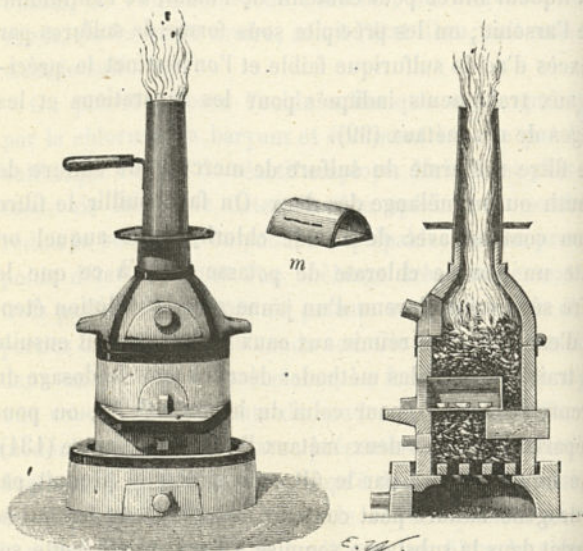


Fig. 59.

dans un fourneau à moufle. C'est une espèce de fourneau à réverbère de forme elliptique, au milieu duquel se trouve placé un petit four demi-cylindrique *m*, qu'on appelle le *moufle* (fig. 59). Il se compose de trois pièces

principales qui se placent l'une au-dessus de l'autre : le *ceudrier*, qui reçoit tous les débris de la combustion et par lequel l'air s'introduit dans le fourneau; il est muni d'une porte que l'on ferme à volonté pour modérer le tirage; — le *laboratoire* ou *foyer*, qui reçoit le moufle et dans lequel s'opère la combustion; — le *dôme*, qui se termine en forme de tuyau circulaire auquel s'adapte une cheminée en tôle. Le moufle *m*, que le fourneau est destiné à échauffer, a la forme d'un berceau cylindrique légèrement surbaissé et dont la *sole* est plus longue que large. La paroi du fond du moufle est verticale, elle est percée, ainsi que les parois latérales, d'une ou deux fentes horizontales destinées à établir le courant d'air à la faveur duquel s'opèrent les coupellations et les grillages. — Les *coupelles* sont des vases poreux faits avec de la poudre d'os calcinés; elles doivent avoir une texture assez lâche pour que les oxydes fondus y pénètrent facilement, et en même temps présenter une solidité suffisante pour qu'on puisse les manier sans les briser. On emploie des coupelles de diverses grandeurs; l'expérience a démontré qu'une coupelle peut absorber à peu près un poids de litharge égal au sien.

150. La coupellation d'un alliage de plomb argentifère s'exécute comme il suit. Le fourneau étant échauffé, on place la coupelle sur la sole du moufle. Quand elle est chaude et que l'intérieur du moufle paraît d'un rouge légèrement blanc, on y introduit, à l'aide d'une pince, la matière à coupeller dont on a préalablement déterminé le poids. Si l'alliage est en très-petits morceaux, en grenaille ou en poudre, on le plie dans une feuille de papier et l'on place rapidement ce petit paquet sur la coupelle.

L'alliage entre immédiatement en fusion; mais, pour lui faire prendre la température du moufle, il est nécessaire de fermer le fourneau pendant quelques instants. On le débouche ensuite pour donner accès à l'air : aussitôt le bain métallique devient très-brillant et se recouvre de taches lumineuses, qui s'agitent à la surface et se précipitent vers les bords. La litharge fondue est absorbée par la coupelle, et forme autour du métal, qui diminue et s'arrondit de plus en plus, une tache dont l'étendue augmente à mesure que l'essai avance. Il se forme en même temps, au-dessus de la coupelle, une fumée blanche produite par la vapeur du plomb brûlant dans l'air. Lorsque les dernières portions de plomb se séparent, le bouton semble rapidement tourner sur lui-même, il jette un grand éclat et se colore vivement; puis les couleurs disparaissent, le bouton devient mat et immobile et s'aperçoit à peine pendant quelques instants. Mais bientôt il reparaît avec tout l'éclat de l'argent pur. Cette dernière phase de la coupellation porte le nom d'*éclair*.

Comme l'argent en fusion dissout de l'oxygène qu'il abandonne ensuite lorsque le métal se refroidit, il faut éviter, surtout quand le bouton est plus gros que la tête d'une forte épingle, de retirer la coupelle du moufle aussitôt après l'éclair. Car alors l'argent se solidifie à la surface du bouton, et l'oxygène qui se dégage plus tard, déchirant violemment cette pellicule, peut entraîner une partie du métal et occasionner des pertes. On dit dans ce cas que le bouton a *roché*; sa surface, au lieu d'être lisse et sphérique, est couverte d'aspérités. Pour éviter cet inconvénient, il faut, après l'éclair, laisser quelques instants la coupelle dans le fourneau et la rapprocher peu à peu de la porte

avant de la retirer : de cette manière, le refroidissement ayant lieu graduellement et avec lenteur, le bouton n'est pas sujet à rocher.

L'aspect du bouton indique si l'essai a bien *passé*. Il doit être bien arrondi, blanc et clair, cristallin en dessous et se détacher de la coupelle sans trop de difficulté. Un bouton qui retient du plomb, est brillant en dessous, livide à sa partie supérieure et n'adhère pas du tout à la coupelle.

Lorsque la coupelle est froide, on enlève le bouton avec une petite pince, on l'examine à la loupe, on le brosse, puis on le pèse à une balance très-sensible.

151. La coupellation ne fournit pas rigoureusement tout l'argent contenu dans un alliage. Dans ces sortes de déterminations il y a toujours une légère perte; elle peut même être considérable lorsque la température a été trop élevée, car l'argent est sensiblement volatil. Aussi est-il important de ne pas dépasser la température convenable. La coupelle doit être rouge et se bien détacher du bain métallique, qui doit être beaucoup plus lumineux et très-net. La température est trop forte quand la coupelle est d'un rouge blanc, et qu'on la distingue à peine de la matière métallique qu'elle contient. Une autre cause de perte est due à l'infiltration d'une certaine quantité d'argent dans la masse de la coupelle; la quantité qui s'en perd ainsi est d'autant plus grande que la texture de la coupelle est plus lâche.

Pour une même quantité d'argent la perte qui a lieu dans les essais dépend non-seulement de la nature de l'alliage, mais aussi des circonstances dans lesquelles ces essais sont faits.

Toutefois, dans une coupellation bien conduite, les quantités d'argent perdues sont très-faibles, et, comme ces pertes ont été déterminées par des expériences directes, il est toujours facile de les évaluer. Le tableau suivant indique la quantité d'argent qu'il faut ajouter à celle trouvée par la coupellation pour avoir le titre réel de l'alliage.

TITRE RÉEL de L'ALLIAGE D'ARGENT	QUANTITÉ D'ARGENT obtenue PAR COUPELLATION	PERTE
1000	998,5	1,5
950	947,0	3,0
900	896,0	4,0
800	795,7	4,3
700	695,4	4,6
600	595,4	4,6
500	495,4	4,6
400	396,0	4,0
300	297,3	2,7
200	197,5	2,5
100	99,0	1,0

Les pertes en argent sont en réalité un peu plus fortes que celles qui sont indiquées dans ce tableau, car le bouton obtenu par coupellation n'est pas de l'argent tout à fait pur, il contient environ 1/1000 de son poids de plomb et des traces impondérables de cuivre.

152. *Essai d'un alliage d'or et d'argent.* — La coupellation d'un alliage d'or et de plomb s'effectue de la même manière que celle du plomb argentifère. Lorsque le plomb coupellé contenait à la fois de l'or et de l'argent, le bouton que

l'on obtient est un alliage de ces deux métaux. Dans ce cas, en traitant l'alliage par l'acide nitrique, l'argent seul est dissous, et l'or reste pour résidu. Mais, pour que l'on puisse doser rigoureusement l'or par cette méthode, il faut que l'alliage contienne approximativement 3 parties d'argent pour 1 partie d'or; s'il est plus riche en or, l'acide nitrique ne dissout pas tout l'argent. Quand, au contraire, la quantité de ce dernier métal dépasse la proportion indiquée, l'or se sépare en poudre, et il devient difficile de le recueillir sans être exposé à des pertes. Pour séparer rigoureusement l'argent d'avec l'or, pour *faire le départ*, il est donc nécessaire de déterminer approximativement par un essai préliminaire les proportions relatives des deux métaux.

Cette estimation peut être faite par voie humide ou au moyen de la *pierre de touche*. Dans ce but, on frotte l'alliage à essayer sur une pierre quartzeuse bien polie. On obtient ainsi une trace dont la couleur et l'action qu'exerce sur elle l'eau régale permettent de juger approximativement du titre. L'eau régale dont on se sert est composée de 98 parties d'acide nitrique, de 1,34 de densité et de 2 parties d'acide chlorhydrique. Pour faire cette estimation aussi exactement que possible, on a soin de comparer la trace laissée par l'alliage à celles que fournissent des alliages d'un titre parfaitement déterminé. Ces alliages types, fixés aux extrémités des rayons d'une étoile, constituent ce que l'on nomme le *touchau*.

Lorsque la composition de l'alliage s'écarte notablement de celle de 3 parties d'argent pour 1 partie d'or, il faut l'amener à ce titre en le faisant fondre dans une coupelle avec 2 parties de plomb et avec la quantité d'argent fin ou d'or fin nécessaire pour que les deux métaux soient dans le rap-

port voulu. Cette opération se nomme *inquartation* (1).

Le bouton inquarté est alors aplati sur l'enclume, recuit au rouge pour être adouci, puis transformé par le laminoir en une lame dont l'épaisseur ne doit pas dépasser un tiers de millimètre. On recuit de nouveau cette lame, et on en fait une spirale ou un cornet en la roulant autour d'un tuyau de plume. Cette spirale est introduite dans un petit matras et traitée à plusieurs reprises par de l'acide nitrique chaud d'une densité de 1,20 à 20°. Quand tout l'argent est dissous, on lave à l'eau par décantation, puis on fait glisser la spirale dans un creuset et on la dessèche. La spirale d'or est alors très-fragile et d'un rouge mat; mais, si on la chauffe dans le moufle, sans la faire fondre, elle éprouve beaucoup de retrait, acquiert l'éclat métallique et une solidité suffisante pour qu'on puisse la manier sans être exposé à la briser; on en détermine alors le poids à une balance d'essai.

153. *Essai des alliages monétaires par la coupellation.* —

La coupellation exige, comme condition indispensable, que l'oxydation du métal allié à l'argent ou à l'or s'effectue facilement, et que l'oxyde produit ait la faculté de fondre et de s'imbiber dans la coupelle. Le plomb et le bismuth sont les seuls métaux qui remplissent ces conditions; mais à la faveur de ces métaux (et dans les coupellations c'est toujours le plomb que l'on emploie), plusieurs oxydes, qui isolément ne seraient pas absorbés, peuvent être entraînés dans la

(1) L'inquartation est encore généralement usitée pour la détermination de l'or en présence de l'argent. Cependant, des expériences directes ont démontré que le rapport de 1 à 3 entre l'or et l'argent n'est pas le plus convenable, et que le départ s'effectue plus rigoureusement quand l'alliage ne contient que 2 parties d'argent pour une partie d'or

(M. PETTENKOFER.)

matière de la coupelle. L'oxyde de cuivre est précisément dans ce cas.

La coupellation des alliages de cuivre et d'argent, et de cuivre et d'or, s'effectue rigoureusement et sans difficulté en présence d'une quantité de plomb suffisante. La proportion de plomb nécessaire pour entraîner la totalité du cuivre varie suivant la richesse des alliages.

L'or et l'argent s'opposent en effet à l'oxydation du cuivre, aussi faut-il d'autant plus de plomb pour une même quantité de cuivre, que la proportion des métaux précieux est plus considérable. Les alliages d'or et de cuivre exigent environ deux fois autant de plomb que les alliages d'argent au même titre. Quand le plomb ajouté est en quantité trop faible, les oxydes de plomb et de cuivre, qui se forment simultanément, n'ont pas une fluidité suffisante pour être absorbés par la coupelle; ils recouvrent alors le métal et empêchent l'oxydation. Dans ce cas, on dit que l'essai est *noyé*. L'essai par coupellation se fait ordinairement sur 1 gramme d'alliage; les quantités de plomb qu'il faut ajouter suivant le titre de l'alliage (que l'on détermine approximativement par un essai préliminaire) sont indiqués dans le tableau suivant :

ALLIAGES D'ARGENT.		ALLIAGES D'OR.	
TITRE DE L'ALLIAGE.	PLOMB NÉCESSAIRE à l'affinage de 1 gram. d'alliage.	TITRE DE L'ALLIAGE.	PLOMB NÉCESSAIRE à l'affinage de 1 gram. d'alliage
1000 — 950	4 gram.	0 —	8 gram.
950 — 900	6 —	1 0 — 92	12 —
900 — 850	8 —	920 — 875	16 —
800 — 700	12 —	875 — 750	20 —
750 — 650	14 —	750 — 600	24 —
600 — 0	16 —	600 — 350	28 —
	—	300 — 0	32 —

La coupellation s'exécute d'ailleurs sans difficulté : la coupelle étant chauffée au rouge, on y fait fondre la quantité de plomb convenable ; et, quand le bain métallique est découvert, on introduit dans la coupelle, à l'aide d'une pincette légère et élastique, l'alliage exactement pesé (1 gramme) et plié dans un petit morceau de papier ou dans une feuille de plomb.

154. *Essai des galènes et des minerais d'or et d'argent.* — Pour faire par la voie sèche l'essai d'une galène, on la pulvérise et on en prend 10 grammes que l'on mélange avec 20 grammes de carbonate de soude et avec 2 ou 3 grammes de fil de fer coupé en petits morceaux. On introduit ce mélange dans un creuset en terre réfractaire, que l'on a soin de choisir d'une grandeur telle qu'il ne soit rempli qu'aux deux tiers ; puis on le chauffe au rouge et on le maintient en fusion pendant une demi-heure environ. Tout le soufre de la galène passe dans les scories à l'état de sulfure de fer et de sulfure alcalin, et le plomb, réduit à l'état métallique, se réunit en culot au fond du creuset. Après le refroidissement, on casse le creuset, on détache le culot métallique de la scorie, on l'aplatit sur l'enclume pour le débarrasser plus facilement des fragments de fil de fer qui pourraient y être implantés, et on le pèse. On détermine ensuite l'argent par la coupellation du plomb obtenu.

La détermination de l'argent est très-exacte par ce procédé ; mais celle du plomb est trop faible à cause de la volatilité du sulfure. On peut réduire cette perte à 2,5 centièmes en fondant la galène avec son poids de cyanure jaune sec et la moitié de son poids de cyanure blanc.

(M. LEVOL.)

155. Lorsqu'on n'a en vue, dans l'essai d'une galène, que la détermination de l'argent, il est plus commode d'opérer la désulfuration de la matière plumbeuse avec un mélange de carbonate de soude et de nitre. On mêle 10 grammes de galène pulvérisée avec 20 grammes de carbonate de soude et 3 à 4 grammes de nitrate de potasse, et l'on fait fondre ce mélange dans un creuset réfractaire. La fusion a lieu facilement, et la matière ne se boursoufle pas; les scories sont très-liquides et ne retiennent pas de grenailles. Le nitre agit sur le soufre de la galène, et le transforme en acide sulfurique avant d'oxyder le plomb, qui se sépare à l'état métallique. Comme il est difficile de déterminer la quantité de nitre strictement nécessaire pour transformer la totalité du soufre en acide sulfurique, sans oxyder en même temps une partie du métal, il en résulte que les quantités de plomb fournies par ce procédé sont très-variables. Mais cette perte de plomb est sans inconvénient pour le dosage de l'argent, qui se trouve toujours en totalité dans le culot.

156. Lorsque les galènes argentifères sont assez pures, elles peuvent être directement soumises à la coupellation. La galène à essayer est réduite en poudre très-fine dans le mortier d'agate, et coupellée avec une fois et demie à deux fois son poids de plomb pauvre.

Toutes les fois que l'on fait une coupellation avec addition de plomb métallique, il faut déterminer directement l'argent contenu dans ce métal et en tenir compte. On peut aussi coupler une quantité de plomb égale à celle qui a été ajoutée à la matière dont on fait l'essai, et placer le petit grain d'argent, que l'on appelle le *témoin*, dans le plateau de la balance avec les poids.

157. Lorsque la substance argentifère ou aurifère contient le plomb à l'état d'oxyde, comme cela a lieu pour les minerais carbonatés et phosphatés, pour les scories, les fonds de coupelle, les litharges, etc., on obtient un culot de plomb contenant tout le métal précieux, en faisant fondre la matière avec un flux réducteur, tel que le flux noir (1), par exemple. Pour 10 grammes de la substance à essayer, on prend ordinairement 20 à 30 grammes de flux noir.

158. Les matières d'or et d'argent, qui ne contiennent pas de plomb, ni d'autre métal réductible, sont mélangées avec une ou deux fois leurs poids de litharge et fondues avec du flux noir. Le plomb provenant de la réduction de la litharge contient tout l'or et tout l'argent qui étaient disséminés dans la masse en fusion.

159. Une autre classe de minerais, souvent très-riches en or et en argent, comprend les pyrites de fer, les pyrites de cuivre, le cuivre gris, l'argent gris, divers sulfures, arsénio-sulfures, etc. Les matières de cette catégorie sont essayées par le procédé suivant, qui est très-commode et très-expéditif. On mêle intimement 10 grammes du minerai pulvérisé avec 300 ou 500 grammes de litharge; on intro-

(1) Le flux noir est un mélange intime de carbonate de potasse et de charbon dans un état de division extrême. Pour le préparer, on fait un mélange de 2 parties de crème de tartre et de 1 partie de nitrate de potasse. On introduit ce mélange dans un vase de fer, on y met le feu avec un charbon et on le laisse brûler tranquillement. Quand la combustion est terminée, on pulvérise la matière encore chaude, et on la passe au tamis. Elle doit être conservée, à l'abri de l'humidité, dans des flacons bien bouchés.

duit ce mélange dans un creuset, et on le recouvre d'une couche mince de litharge pure. Le creuset est alors rapidement porté au rouge et retiré du fourneau aussitôt que la matière est devenue parfaitement liquide, car l'action trop prolongée de la litharge ne tarderait pas à le perforer. La litharge en fusion attaque le minerai et oxyde tous ses éléments, à l'exception de l'or et de l'argent; le plomb réduit par ces substances oxydables se réunit au fond du creuset, entraînant avec lui la totalité des métaux précieux. Le culot ainsi obtenu ne contient ordinairement que très-peu de métaux étrangers, si ce n'est du cuivre, et peut toujours être immédiatement soumis à la coupellation. — Le seul inconvénient de ce procédé, c'est que la quantité de plomb qu'il fournit est souvent très-grande, ce qui rend la coupellation embarrassante. Le poids du culot de plomb peut s'élever à 80 ou 85 grammes pour les pyrites, à 70 grammes pour le cuivre pyriteux, à 60 grammes environ pour le cuivre gris, etc. Il faut dans ce cas faire un nouvel essai, et ajouter au mélange du minerai avec la litharge une certaine quantité de nitre. On obtient alors une quantité de plomb d'autant moins grande que l'on a ajouté plus de nitre, car ce n'est qu'après que ce sel a produit son action que la litharge agit à son tour sur le reste des substances oxydables. Par l'addition d'une quantité convenable de nitre, on pourra extraire tout l'or et tout l'argent du minerai et les condenser dans une proportion de plomb aussi petite qu'on le désire. L'expérience a démontré que, pour empêcher la réduction de 4 parties de plomb, il faut environ 1 partie de nitre : c'est d'après cette donnée que l'on calcule la quantité de ce sel qu'il est nécessaire d'employer.

On peut également faire l'essai du minerai, en le faisant

fondre avec une quantité de nitre un peu plus grande que celle qui est nécessaire pour tout oxyder. Quand le mélange est bien fondû, on y introduit, à plusieurs reprises, du plomb réduit en feuilles minces et assez larges pour couvrir out le bain. Le plomb est ainsi tamisé à travers les matières fondues, et réunit en alliage l'or et l'argent qui s'y trouvent disséminés.

Lorsqu'un essai est fait spécialement en vue de la détermination de l'or, on est dans l'usage d'opérer sur 25 grammes de minerai, parce que les matières aurifères sont en général très-pauvres. Pour les essais d'argent, 10 grammes suffisent ordinairement. Toutes les fois que, dans le cours d'un essai, on aura fait intervenir de la litharge ou du plomb, il ne faut jamais négliger de déterminer par une expérience directe la quantité d'argent que contiennent ces substances, et la défalquer du poids du bouton obtenu à la coupellation.

160. Méthode de Gay-Lussac pour le dosage de l'argent par les liqueurs titrées. — Cette méthode, exclusivement employée aujourd'hui, pour l'essai des alliages monétaires, consiste à déterminer le titre de ces matières par le volume d'une solution titrée de sel marin, nécessaire pour précipiter exactement l'argent contenu dans un poids donné d'alliage; elle est fondée sur l'insolubilité absolue du chlorure d'argent dans l'eau et dans les acides et sur la solubilité du chlorure de cuivre.

Comme le chlorure d'argent se rassemble facilement par l'agitation dans une liqueur acidifiée par l'acide nitrique, on peut saisir avec précision le moment où l'argent est complètement précipité.

Pour précipiter exactement d'une solution 108 parties ou 1 équivalent d'argent à l'état de chlorure (AgCl), il faut 58,5 parties ou 1 équivalent de chlorure de sodium pur (NaCl); la liqueur limpide, séparée du précipité, ne contient plus alors ni argent ni chlorure alcalin. On déduit de ces données que la précipitation de 1 gramme d'argent pur exige $0^{\text{sr}},5417$ de chlorure de sodium.

Les liqueurs titrées dont on fait usage dans la pratique sont les suivantes :

1° *Liqueur salée normale.* — Elle contient par 100^{cc} $0^{\text{sr}},5417$ de chlorure de sodium, c'est-à-dire la quantité précisément nécessaire pour précipiter exactement 1 gramme d'argent. On la prépare en dissolvant dans l'eau distillée $5^{\text{sr}},417$ de sel marin pur et ajoutant à la solution la quantité d'eau nécessaire pour qu'elle occupe exactement le volume d'un titre à la température de 15° centigrades.

2° *Liqueur salée décime.* — Elle renferme la même quantité de chlorure de sodium ($0^{\text{sr}},5417$) que la liqueur normale sous un volume décuple. On l'obtient en ajoutant à un décilitre de liqueur normale la quantité d'eau nécessaire pour l'amener au volume d'un litre. Chaque centimètre cube de cette nouvelle solution contient la quantité de chlorure de sodium nécessaire pour précipiter rigoureusement un milligramme d'argent.

3° *Liqueur décime d'argent.* — Cette liqueur contient exactement un milligramme d'argent par centimètre cube. On la prépare en dissolvant 1 gramme d'argent pur dans un excès d'acide nitrique (8 à 10 grammes) et en ajoutant ensuite la quantité d'eau nécessaire pour que la solution occupe un litre.

On voit que les deux liqueurs décimes sont préparées de

façon à se saturer réciproquement quand on les mélange par volumes égaux; la solution limpide, séparée du précipité d'argent, ne contient plus alors que le nitrate de soude provenant de la double décomposition entre le nitrate d'argent et le chlorure de sodium.

On mesure ces liqueurs à l'aide de pipettes exactement jaugées pour lesquelles on a tenu compte de la petite quantité de liquide qui mouille le verre. Il faut une pipette de 100^{cc} pour la liqueur normale, et une de 1^{cc} pour chacune des liqueurs décimes. Dans les analyses ordinaires on peut aussi faire usage de burettes divisées en dixièmes de centimètre cube (16-18, p. 27 et suiv.), mais cette manière de procéder ne serait ni assez expéditive, ni suffisamment exacte pour l'essai des monnaies.

Le titre de la liqueur normale exige nécessairement une correction toutes les fois qu'on opère à une température différente de 15° centigrades. Cette liqueur sera évidemment trop faible, si la température est plus élevée, et trop forte dans le cas contraire. Il serait facile, au moyen d'une table, de connaître le poids d'argent précipité par 100^{cc} de liqueur normale pour une température donnée; mais, comme d'autres causes peuvent influencer sur le titre des liqueurs, on préfère, avant chaque série d'essais, déterminer ce poids par une expérience directe. Dans ce but, on mesure exactement, avec la pipette, un décilitre de la liqueur normale qu'on laisse écouler dans la solution provenant de 1 gramme d'argent chimiquement pur dans un léger excès d'acide nitrique, et on agite avec force jusqu'à ce que le précipité se soit bien rassemblé et que la liqueur soit tout à fait claire. On ajoute alors 1^{cc} de la liqueur salée décime; s'il se produit un trouble, c'est une preuve que la liqueur

normale est au-dessous du titre et que par conséquent tout l'argent n'a pas été précipité. Dans ce cas on agite pour éclaircir la solution et l'on continue à faire des additions successives de liqueur décime par 1^{re} à la fois, jusqu'à ce que la liqueur reste tout à fait limpide. Il faut alors retrancher le dernier centimètre cube, ainsi que la moitié de l'avant-dernier qui n'a dû produire qu'un effet partiel. On connaît ainsi le volume de liqueur décime réellement utilisé, et par suite la quantité d'argent qui n'a pas été précipitée par la liqueur normale.

Pour une liqueur qui est au-dessus du titre normal, on détermine, en opérant de la même manière, le nombre de centimètres cubes de liqueur décime d'argent qui sont précipités par l'excédant de chlorure de sodium que contient alors la solution. Toutes les fois qu'une liqueur s'écarte notablement du titre normal, il faut l'y ramener par une addition convenable d'eau ou de chlorure de sodium.

161. *Essai des alliages de cuivre et d'argent.* — La première condition à remplir dans les essais exécutés par ce procédé est d'opérer sur une quantité de substance contenant approximativement un gramme d'argent. Quand on n'a aucune donnée sur la teneur en argent d'une matière, on la détermine par coupellation ou avec la liqueur salée normale mesurée à l'aide d'une burette. La composition des alliages monétaires est toujours connue d'une manière suffisamment approchée; ils sont à 900/1000 avec une tolérance de 3 millièmes en plus ou en moins, c'est-à-dire que leur titre peut varier de 897/1000 à 903/1000. Quant aux objets d'orfèvrerie, il y en a en France à deux

titres, savoir : à 956 et 800 millièmes, avec 5 millièmes de tolérance.

Supposons qu'il s'agisse de faire l'essai d'une pièce de monnaie. On admet que l'alliage est à la limite inférieure, c'est-à-dire à 897 millièmes, et on pèse exactement 1^{gr},115, quantité qui, d'après cette hypothèse, contient 1 gramme d'argent fin, car on a :

$$897 : 100 :: 1 : x.$$

$$x = 1,115.$$

On met l'alliage pesé dans un flacon à l'émeri d'une capacité d'un quart de litre environ, on ajoute 8 à 10 grammes d'acide nitrique pur de 1,29 de densité, et on chauffe au bain-marie pour favoriser la dissolution. Lorsque tout l'argent a disparu, on expulse les vapeurs nitreuses au moyen d'un soufflet, puis on verse dans le flacon 100^{cc} de liqueur salée normale mesurée avec la pipette, et on agite avec force. Quand la solution est parfaitement claire, on y ajoute 1^{cc} de liqueur salée décime, qui représente 1 milligramme d'argent; s'il y a trouble, on agite de nouveau, puis on ajoute encore 1^{cc} de liqueur décime, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de nébulosités.

On retranche alors du nombre total de centimètres cubes employés le dernier qui n'a pas produit de trouble et la moitié du précédent, qui n'a dû être utilisé qu'en partie; le reste exprime la quantité d'argent qu'il faut ajouter à 1 gramme pour avoir la quantité totale d'argent contenue dans 1^{gr},115 d'alliage, et l'on calcule ensuite le titre réel par une proportion. Supposons que l'on ait ajouté en tout 6^{cc} de liqueur décime; si l'on en retranche 1^{cc},5, il reste 4^{cc},5, qui représentent 0^{gr},0045 d'argent; dans ce cas, la

quantité d'argent contenue dans la prise d'essai est de 1^{er},0045, et l'on aura le titre en posant

$$1,115 : 1,0045 :: 1000 : x.$$

On trouverait ainsi que le titre de l'alliage proposé est de 901/1000.

Lorsque le premier centimètre cube de liqueur salée décime ne produit aucun trouble, l'alliage soumis à l'essai est à la limite inférieure de 897/1000 ou à un titre encore plus bas. Pour achever l'essai, on se sert alors de la liqueur décime d'argent. On ajoute d'abord 1^{cc} de cette liqueur dont on ne tient pas compte, car il est destiné à détruire le centimètre cube de liqueur décime salée qu'on a ajouté. Après avoir éclairci la solution par l'agitation, on y introduit successivement autant de centimètres cubes de liqueur décime qu'il en faut pour n'avoir plus de trouble. Si l'on a employé 4^{cc}, par exemple, on laisse de côté le dernier centimètre cube qui n'a pas servi, et l'on prend la moitié du troisième. Dans ce cas, 1^{er},115 d'alliage contiennent 1^{er},000 — 0^{er},0025, ou 0^{er},9975 d'argent, et l'on obtient le titre par la proportion :

$$1,115 : 0,9975 :: 1000 : x.$$

$$x = 0,8946.$$

Une monnaie qui aurait ce titre serait hors des limites légales.

Le dosage de l'argent par les liqueurs titrées est à modifier quand les alliages contiennent du mercure, parce que ce métal, en se précipitant à l'état de chlorure, décompose une portion du sel marin. On évite cet inconvénient en ajoutant préalablement à la solution nitrique de

l'alliage une certaine quantité d'acétate de soude ou d'acétate d'ammoniaque, qui s'oppose à la précipitation du mercure. (M. LEVOL.)

TROISIÈME GROUPE

Métaux dont les solutions acides ne précipitent pas par l'hydrogène sulfuré, mais qui précipitent par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Nickel, cobalt, fer, manganèse, zinc, aluminium, chrome.

NICKEL

Ni = 29,5.

DOSAGE

162. Ce métal est toujours dosé à l'état d'oxyde, NiO; on le précipite, suivant les cas, sous la forme d'hydrate d'oxyde par la potasse, ou sous celle de sulfure au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque.

1° **Précipitation par la potasse.** — La potasse caustique pure est le réactif qui convient le mieux pour précipiter le nickel de ses solutions; l'hydrate de nickel se sépare sous la forme d'un précipité vert-pomme très-volumineux. On mélange la solution avec un excès de potasse et on la chauffe presque à l'ébullition pendant quelque temps. Quand le précipité s'est déposé, on décante le liquide, on recueille l'hydrate de nickel sur un filtre, et on le lave avec beaucoup de soin et très-complètement à l'eau bouillante, pour enlever les dernières traces de potasse. On dessèche ensuite le précipité, on le calcine dans un creuset de platine où l'on incinère également le

filtre, et l'on détermine le poids du résidu gris foncé d'oxyde de nickel.

La précipitation par la potasse n'est nullement entravée par la présence des sels ammoniacaux ou même de l'ammoniaque caustique; la séparation de l'hydrate de nickel est très-complète, car on ne peut déceler, dans le liquide décanté, les plus légères traces de nickel.

Quand la solution contient du sucre ou d'autres substances organiques fixes, le nickel ne peut pas être directement précipité par la potasse. Il faut, dans ce cas, avoir recours à la précipitation par le sulfhydrate d'ammoniaque, ou bien évaporer la liqueur, détruire les matières organiques par la calcination, reprendre le résidu par l'acide chlorhydrique, ajouter de l'eau et filtrer.

2° Précipitation par le sulfhydrate d'ammoniaque.

— Ce mode de précipitation n'est employé que pour effectuer la séparation du nickel d'avec quelques métaux; il présente des difficultés et exige beaucoup de soins. La solution est étendue de beaucoup d'eau et mélangée avec de l'ammoniaque en quantité suffisante pour que sa réaction ne soit que faiblement acide. On ajoute alors, goutte à goutte, du sulfhydrate d'ammoniaque incolore et complètement saturé d'hydrogène sulfuré. Il faut autant que possible éviter un trop grand excès de ce réactif. Après avoir agité le mélange, on recueille le précipité sur un filtre humecté et on le lave sans interruption avec de l'eau distillée additionnée de deux ou trois gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque. Le liquide filtré doit être tout à fait incolore; quand sa teinte est brune, il tient en dissolution une petite quantité de sulfure de nickel, qui ne se dépose que très-difficilement. Le précipité lavé est desséché dans l'enton-

noir ; on le détache ensuite du filtre et on le place dans une capsule de porcelaine. Le filtre est incinéré dans une capsule de platine et les cendres sont ajoutées au précipité (1).

On verse de l'eau régale concentrée sur le sulfure de nickel et on le laisse en digestion à une douce chaleur jusqu'à ce qu'il soit complètement décomposé et que le soufre séparé soit devenu d'un jaune pur ; on étend alors avec de l'eau, on filtre et on précipite, comme il vient d'être dit, la solution par la potasse.

3° Le nickel peut être dosé sans qu'il soit nécessaire de le précipiter, quand il est dissout dans l'acide nitrique pur. Il suffit d'évaporer la solution avec précaution et de calciner le résidu pour le convertir en oxyde de nickel. Le carbonate de nickel laisse également de l'oxyde pur par la calcination. Pour analyser les combinaisons de l'oxyde de nickel avec les acides organiques, il suffit de calciner dans un creuset de platine ouvert un poids déterminé de la substance, jusqu'à ce que le charbon soit complètement incinéré. Les dernières traces de charbon résistent quelquefois à l'incinération ; il faut alors humecter le résidu avec de l'acide nitrique concentré et calciner de nouveau. On recommence cette opération jusqu'à ce que le poids du résidu reste constant.

(1) Le sulfure de nickel ne peut pas, comme cela se fait avec d'autres précipités, être traité, humide et enveloppé dans le filtre, par l'eau régale ; car la matière organique provenant du papier s'opposerait plus tard à la précipitation par la potasse.

COBALT

$$\text{Co} = 29,5$$

DOSAGE

163. Le cobalt peut être dosé à l'état de sulfate, CoO,SO^3 , ou d'oxyde intermédiaire, Co^3O^4 ; mais on le ramène presque toujours à l'état métallique pour le peser sous cette forme. En général, on le sépare de ses solutions par la potasse, qui donne un mélange insoluble d'hydrate et de sel basique de cobalt. On le précipite aussi quelquefois à l'état d'oxalate ou de sulfure.

1° **Précipitation par la potasse.** — La potasse caustique pure précipite très-bien le cobalt de ses solutions. Le précipité est volumineux et coloré en bleu; il absorbe lentement l'oxygène de l'air et devient vert. Ce précipité n'est pas de l'hydrate de cobalt, mais un sel basique contenant des quantités variables d'alcali dont il n'est pas possible de le débarrasser d'une manière complète. Aussi ce mode de précipitation ne fournit-il pas un dosage rigoureux; mais, comme il est encore généralement usité, nous le décrivons en indiquant les précautions à observer pour que les résultats soient aussi exacts que possible.

La solution cobaltique est chauffée et mélangée ensuite avec un excès de potasse caustique; elle doit être entièrement exempte de matières organiques fixes, de sels ammoniacaux et d'ammoniaque caustique. On chauffe de nouveau jusqu'à ce que le précipité de sous-sel, d'abord bleu, se soit transformé en hydrate de cobalt de couleur

rose pâle. On recueille celui-ci sur un filtre et on le lave très-complètement à l'eau bouillante ; puis on le dessèche et on l'introduit dans un creuset de platine taré avec les cendres provenant de l'incinération du filtre.

Ce précipité ne peut pas être pesé après une simple calcination, car l'oxyde de cobalt, chauffé au contact de l'air, absorbe des quantités variables d'oxygène en se transformant en oxyde intermédiaire, et son poids devient très-difficilement constant. Pour déterminer exactement le cobalt, il faut réduire l'oxyde à l'état métallique en le calcinant dans une atmosphère d'hydrogène ; cette réduction s'effectue aisément dans le creuset de platine que l'on recouvre avec un couvercle percé au centre d'une ouverture

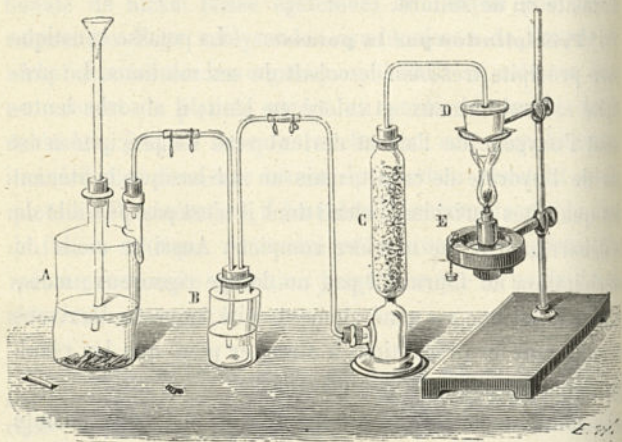


Fig. 60.

dans laquelle s'engage le tube qui amène l'hydrogène. La figure ci-après indique la disposition de l'appareil A (fig. 60) flacon à deux tubulures contenant du zinc et de l'acide sul-

furique étendu; B flacon contenant de l'acide sulfurique concentré; C éprouvette remplie de fragments de chlorure de calcium pour rendre la dessiccation de l'hydrogène complète; D creuset de platine ou de porcelaine contenant l'oxyde de cobalt; E lampe à double courant d'air. Quand tout l'appareil et le creuset sont remplis de gaz hydrogène, on chauffe très-modérément d'abord, puis on élève graduellement la température jusqu'au rouge intense. Lorsque la réduction paraît terminée, on laisse refroidir le résidu dans le courant d'hydrogène et on le pèse; on recommence ensuite la calcination dans l'atmosphère d'hydrogène, jusqu'à ce que dans deux opérations consécutives le poids du creuset reste constant.

Plusieurs composés de cobalt, le chlorure, le nitrate, le carbonate, etc., laissent le cobalt à l'état métallique quand on les chauffe dans une atmosphère d'hydrogène. Cette propriété est mise à profit pour doser directement le cobalt, sans le précipiter préalablement par la potasse. La solution de chlorure ou de nitrate de cobalt doit être entièrement exempte d'acide sulfurique; on l'évapore à siccité dans un creuset de platine taré, en évitant avec soin toute projection; puis on calcine, comme précédemment, le résidu dans un courant d'hydrogène.

2° **Précipitation par l'acide oxalique.** — Ce mode de précipitation convient particulièrement quand il s'agit de séparer le cobalt d'avec des métaux dont les oxalates sont solubles (fer, etc.). On mélange la solution, préalablement neutralisée, aussi exactement que possible, avec du bioxalate de potasse ou avec de l'acide oxalique, auquel on ajoute du carbonate de potasse en quantité suffisante pour que la réaction ne soit plus que modérément acide. Le vase con-

tenant le mélange doit être recouvert et exposé pendant trois ou quatre jours à la radiation solaire. L'oxalate de cobalt se dépose d'une manière complète, mais avec beaucoup de lenteur, sous la forme d'une poudre d'un blanc légèrement rouge. On recueille ce précipité, on le lave à l'eau froide et on le dessèche. Par la simple calcination, ce sel laisse pour résidu le cobalt à l'état métallique; mais comme l'action de l'air pourrait facilement oxyder une partie du métal réduit, il est toujours prudent de chauffer le précipité dans un courant d'hydrogène. (M. H. ROSE.)

3° Précipitation par le sulfhydrate d'ammoniaque. — Le cobalt est précipité à l'état de sulfure, toutes les fois que la liqueur renferme des sels ammoniacaux ou des matières organiques fixes. Dans ce but, on mélange la solution avec du sel ammoniac, quand elle n'en contient pas déjà, puis avec un excès d'ammoniaque caustique; on ajoute ensuite peu à peu de sulfhydrate d'ammoniaque aussi longtemps qu'un précipité se manifeste. Quand le sulfure de cobalt s'est rassemblé, on le recueille sur un filtre, on le lave avec de l'eau additionnée de quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque et on le dissout, après dessiccation, dans l'eau régale en suivant le traitement décrit pour le sulfure de nickel. Comme cette solution contient toujours de l'acide sulfurique, on ne peut pas directement l'évaporer et calciner le résidu dans une atmosphère d'hydrogène; il faut précipiter le cobalt par la potasse, ou le doser à l'état de sulfate par le procédé qui sera décrit plus bas.

4° Dosage du cobalt à l'état d'oxyde intermédiaire. — Lorsque le cobalt à doser est en quantité peu considérable, il n'est pas nécessaire de réduire l'oxyde dans un courant d'hydrogène; par une forte calcination au con-

tact de l'air, on obtient facilement un résidu noir dont le poids reste constant. Le nitrate de cobalt se prête très-bien à ce mode de dosage. La composition de ce résidu est exprimée par la formule $\text{Co}^3\text{O}^4 = \text{CoO}, \text{Co}^2\text{O}^3$; c'est un oxyde analogue à l'oxyde de fer magnétique, il renferme 73,44 pour 100 de cobalt.

5° Dosage du cobalt à l'état de sulfate. — Quand le cobalt n'est pas déjà à l'état de sulfate, on ajoute à la solution la quantité nécessaire d'acide sulfurique, et on l'évapore à siccité dans un creuset ou une capsule de platine. Cette évaporation doit être faite avec soin pour qu'elle ne donne pas lieu à des projections. On élève alors graduellement la température au rouge très-faible et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide sulfurique et que le poids du creuset reste constant. Après la pesée on traite le résidu par l'eau chaude; s'il ne se dissout pas complètement, c'est un indice que le sulfate de cobalt s'est partiellement transformé en sel basique. Il faut, dans ce cas, effectuer la dissolution avec de l'acide chlorhydrique, et doser l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte; la différence entre le poids du résidu et celui de l'acide sulfurique exprime le poids de l'oxyde de cobalt.

SÉPARATION

164. Nickel et Cobalt.

La séparation rigoureuse du nickel d'avec le cobalt présente de très-grandes difficultés. Nous ne ferons que mentionner deux procédés assez généralement employés, mais qui ne fournissent que des résultats approximatifs, et nous

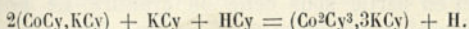
décrivons avec détail des méthodes auxquelles on a recours dans les recherches précises.

La présence, dans une liqueur, de l'ammoniaque libre et des sels ammoniacaux s'oppose à la précipitation de l'oxyde de cobalt par la potasse, tandis qu'elle n'empêche pas celle de l'oxyde de nickel. C'est sur cette propriété qu'est fondé le procédé suivant. — La solution des deux métaux est mélangée avec du sel ammoniac et de l'ammoniaque caustique, puis étendue avec une assez grande quantité d'eau bouillie; elle est tout à fait limpide quand les sels ammoniacaux sont en suffisante quantité. On ajoute de la potasse caustique, et on abandonne le liquide au repos dans un flacon bouché. L'oxyde de nickel seul est précipité; la liqueur primitivement colorée en bleu acquiert une teinte d'un rouge plus ou moins foncé et retient le cobalt en dissolution. Le principal inconvénient de ce mode de séparation, c'est que la précipitation complète du nickel dans une liqueur contenant des sels ammoniacaux exige une quantité très-considérable de potasse. (PHILLIPS.)

Un autre procédé est basé sur la différence de solubilité des oxalates de nickel et de cobalt dans une liqueur ammoniacale. On précipite les deux métaux par la potasse et l'on arrose le précipité avec une solution d'acide oxalique pour transformer les oxydes en oxalates. Ces deux sels sont presque insolubles dans l'eau et l'acide oxalique; mais, si l'on expose la solution ammoniacale à l'évaporation spontanée, l'ammoniaque, en se dégagant, laisse d'abord déposer l'oxalate de nickel, et la liqueur, alors colorée en rouge, retient l'oxalate de cobalt dont la précipitation ne commence que plus tard. Cette séparation, toujours incomplète, ne s'effectue avec quelque succès que dans le cas

où la quantité du nickel est très-faible relativement à celle du cobalt. (M. LAUGIER.)

1^o MÉTHODE DE M. LIEBIG. — Cette méthode de séparation, de toutes la plus parfaite, repose sur les réactions suivantes. Quand on fait bouillir une solution de cobaltocyanure de potassium (CoCy, KCy) en présence de cyanure de potassium et d'acide cyanhydrique, ce sel se transforme, avec dégagement d'hydrogène, en cobalticyanure de potassium (Co²Cy³, 3KCy), comme l'indique l'équation suivante :



Dans ces circonstances, le nickelocyanure de potassium (NiCy, KCy) ne subit aucune altération, et le nickel peut alors être séparé par des agents qui ne précipitent plus le cobalt.

On mélange la solution acide des deux métaux (1) avec du cyanure de potassium, entièrement exempt de cyanate, en excès suffisant pour que le précipité qui se forme d'abord se redissolve complètement. A défaut de cyanure pur, on ajoute à la liqueur de l'acide cyanhydrique et ensuite de la potasse. On chauffe le liquide de couleur jaune rougeâtre, qui contient alors le nickel et le cobalt à l'état de cyanures doubles, et l'on entretient l'ébullition pendant le temps nécessaire pour que tout l'acide cyanhydrique libre soit expulsé; la transformation du cobaltocyanure en cobalticyanure de potassium est alors achevée. Toutes ces opérations doivent être conduites avec précau-

(1) Ce mode de séparation exige que le nickel et le cobalt soient seuls en dissolution; si la liqueur contenait en même temps d'autres métaux, il serait nécessaire de commencer par effectuer leur séparation.

tion et exécutées sous une cheminée à bon tirage, à cause de l'action si délétère de l'acide prussique.

Nickel. — On ajoute à la liqueur encore chaude de l'oxyde de mercure réduit, par lévigation, en poudre impalpable, et l'on fait bouillir de nouveau. Si la solution était neutre avant l'addition de l'oxyde de mercure, elle acquiert par l'ébullition une réaction alcaline; le mercure se substitue au nickel, et ce dernier métal se précipite d'une manière complète en partie sous forme d'oxyde et en partie sous celle de cyanure. Le précipité, coloré en vert au commencement, devient jaune gris par son mélange avec un excès d'oxyde de mercure; on le recueille sur un filtre, on le lave avec soin, et après l'avoir desséché on le calcine. Le résidu est de l'oxyde de nickel pur.

Au lieu de précipiter le nickel par l'oxyde de mercure, on peut aussi laisser refroidir la liqueur et la saturer par le chlore. Ce gaz n'exerce aucune action sur le cobaltocyanure de potassium, mais il décompose le nickelocyanure et précipite, au début, du cyanure de nickel. On redissout celui-ci, à mesure qu'il se forme, par l'addition d'une solution de potasse caustique, et sans interrompre le courant de chlore. De cette manière, tout le nickel finit par être précipité à l'état de peroxyde noir, que l'on transforme en protoxyde par la calcination.

Cobalt. — Pour doser le cobalt dans la liqueur filtrée, on neutralise celle-ci par l'acide nitrique ajouté goutte à goutte; une très-faible réaction alcaline est d'ailleurs sans inconvénient. On la mélange ensuite avec une solution, aussi neutre que possible, de nitrate de protoxyde de mercure. Le cobalt se sépare ainsi en totalité sous la forme

d'un précipité blanc, très-dense, de cobalticyanure de mercure. Ce précipité est recueilli sur un filtre; il se lave facilement et laisse de l'oxyde de cobalt pur par la calcination au contact de l'air. On pèse le résidu après l'avoir réduit par l'hydrogène. (M. WÖHLER.)

Le cobalt peut encore être dosé par le procédé suivant, qui n'est cependant pas aussi simple que celui qui vient d'être décrit. On sursature la liqueur filtrée par l'acide acétique, on la fait bouillir et on ajoute du sulfate de cuivre; on entretient l'ébullition pendant quelque temps, puis on recueille sur un filtre le précipité de cobalticyanure de cuivre ($\text{Co}^2\text{Cy}^3, 3\text{CuCy} + 7\text{HO}$). On traite ce précipité par une solution bouillante de potasse caustique, et l'on dose l'oxyde de cuivre séparé dont le poids sert à calculer celui du cobalt. Pour doser directement le cobalt, il faudrait détruire le cobalticyanure de cuivre par une calcination prolongée au contact de l'air, dissoudre le résidu dans de l'acide chlorhydrique additionné de quelques gouttes d'acide nitrique et séparer, dans la solution étendue, le cuivre par un courant d'hydrogène sulfuré. Dans le liquide filtré on précipite ensuite le cobalt par la potasse. (M. LIEBIG.)

2^o MÉTHODE DE M. H. ROSE. — A l'aide du carbonate de baryte, on peut séparer rigoureusement le cobalt d'avec le nickel, quelles que soient les proportions relatives de ces deux métaux. Ce mode de séparation est fondé sur ce principe, que le chlore transforme, dans les solutions étendues, le chlorure de cobalt, CoCl , en sesquichlorure, Co^3Cl^3 , lequel devient ainsi précipitable par le carbonate de baryte, tandis que son action est nulle sur le chlorure de nickel, NiCl .

La solution doit contenir de l'acide chlorhydrique libre; on l'étend d'eau en quantité telle, que pour chaque gramme des deux métaux il y ait au moins 500^{cc} de liquide. Cette liqueur, ainsi étendue, est ordinairement colorée en rose, quelle que soit la proportion du nickel, à cause du pouvoir colorant beaucoup plus considérable du cobalt. On sature complètement la solution par un courant de gaz chlore, que l'on entretient pendant plusieurs heures, jusqu'à ce que tout l'air du flacon soit expulsé. On ajoute alors un excès de carbonate de baryte et on abandonne ce mélange à la température ordinaire en ayant soin de l'agiter fréquemment. La précipitation du cobalt par le carbonate de baryte est assez lente; elle exige de douze à dix-huit heures pour être complète. On recueille le précipité sur un filtre et on le lave avec soin. Le liquide filtré, coloré en vert pur, ne retient pas de traces de cobalt; on élimine d'abord la baryte qu'il contient à l'aide de l'acide sulfurique, puis on précipite le nickel par la potasse. Le précipité contenu dans le filtre est du peroxyde de cobalt mélangé au carbonate de baryte ajouté en excès; on le dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique et on dose le cobalt dans cette solution après en avoir éliminé la baryte.

Le brôme peut avantageusement être substitué au chlore pour l'oxydation du cobalt. On verse le brôme goutte à goutte dans la solution des deux métaux, et on en chasse l'excès par une très-douce chaleur. Quand le ballon est entièrement rempli de vapeurs de brôme, on le bouche et on ajoute le carbonate de baryte après le refroidissement complet du liquide.

La méthode précédente se prête également bien à la séparation du cobalt d'avec le zinc.

3^e MÉTHODE DE M. FISCHER. — Cette dernière méthode de séparation se recommande à la fois par son exactitude et par son extrême simplicité. Elle est fondée sur l'insolubilité dans l'eau du nitrite double de cobalt et de potasse, $2(\text{Na}^2\text{O}^8, \text{CoO}, \text{KO})\text{HO}$ et sur la grande solubilité du sel correspondant de nickel. On évapore à siccité la solution chlorhydrique ou nitrique des deux métaux ; le résidu, repris par une petite quantité d'eau, est mélangé avec une solution très-concentrée de nitrate de potasse, puis avec un excès d'acide acétique. Le cobalt se précipite entièrement sous la forme d'une poudre d'un beau jaune ; on recueille ce précipité sur un filtre et on le lave avec de l'eau additionnée d'un peu d'ammoniaque. Tout le nickel se trouve dans le liquide filtré d'où on le précipite par la potasse. Comme il n'est pas encore démontré que la composition du sel double de cobalt soit toujours constante, le précipité ne doit pas être pesé directement. Il faut le dissoudre dans l'acide nitrique et doser le cobalt dans cette solution par les procédés ordinaires.

FER

Fe = 28

DOSAGE

165. Quel que soit l'état du fer dans la substance à analyser, état métallique, protoxyde, sesquioxyde ou oxyde magnétique, c'est toujours sous forme de sesquioxyde, Fe^2O^3 , qu'on le dose. Ordinairement on le précipite de ses solutions par les alcalis sous forme d'hydrate de sesquioxyde, après l'avoir peroxydé quand il est au minimum. Dans cer-

taines séparations, on le précipite aussi à l'état de succinate ou de sulfure.

Le fer peut encore être dosé par des méthodes indirectes et par les liqueurs titrées. Beaucoup de combinaisons de fer sont solubles dans l'eau; celles qui sont insolubles se dissolvent, presque sans exception, dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant (les oxydes de fer), ou dans l'eau régale. Quelques combinaisons naturelles, inattaquables par les acides forts, doivent être préalablement désagrégées par la fusion avec le carbonate de soude.

1° Précipitation par l'ammoniaque ou par la potasse.

— La solution doit contenir tout le fer au maximum d'oxydation; quand une partie ou la totalité du métal est au minimum, on la porte à l'ébullition et l'on ajoute de l'acide nitrique par petites portions, aussi longtemps qu'il se dégage des vapeurs rutilantes et jusqu'à ce que la liqueur, d'abord d'un brun foncé, soit devenue d'un jaune clair transparent. Si la solution contient un assez grand excès d'acide chlorhydrique libre, on peut aussi déterminer la suroxydation du fer en ajoutant au liquide bouillant une petite quantité de chlorate de potasse.

La précipitation du fer par l'ammoniaque est très-complète quand la liqueur ne contient pas de matières organiques fixes, et convient toutes les fois qu'il n'existe pas d'autres oxydes ou combinaisons salines insolubles dans ce réactif. On verse dans la solution un excès d'ammoniaque et on porte le mélange à l'ébullition. Il se forme ainsi un précipité rouge-brun foncé très-volumineux d'hydrate de sesquioxyde de fer; on le recueille sur un filtre, on le lave avec soin à l'eau bouillante pour le débarrasser de toutes traces de chlorhydrate d'ammoniaque, puis on le dessè-

che. Par la dessiccation le précipité diminue considérablement de volume. Il faut ensuite le détacher du filtre, incinérer celui-ci et calciner le précipité avec précaution pour éviter qu'il ne décrépite. On obtient ainsi le sesquioxyde de fer, en masse noire, dure et racornie, dont on détermine le poids : 100 parties de sesquioxyde correspondent à 90 de protoxyde et à 70 de fer métallique.

Ce mode de dosage est très-exact ; mais il importe que les lavages soient complets ; car, si le précipité retenait du chlorhydrate d'ammoniaque, une portion du fer transformé en chlorure se volatiliserait pendant la calcination.

Le fer est également précipité d'une manière très-complète par la potasse caustique ; on a recours à ce mode de précipitation pour séparer le fer d'avec l'alumine, par exemple, laquelle se dissout avec facilité dans un excès de réactif. Mais le précipité de sesquioxyde de fer ainsi obtenu retient toujours une certaine quantité d'alcali, que les lavages même les plus prolongés ne peuvent pas lui enlever d'une manière complète ; aussi est-il nécessaire de le dissoudre encore humide dans l'acide chlorhydrique et de le précipiter de nouveau par l'ammoniaque.

Les carbonates de potasse et d'ammoniaque ajoutés en excès à la solution d'un sel de fer au maximum, précipitent aussi complètement le fer à l'état d'hydrate de sesquioxyde, si l'on a soin de chauffer la liqueur pendant quelque temps.

2° Précipitation par le sulfhydrate d'ammoniaque. — Ce mode de dosage convient dans un très-grand nombre de cas, et surtout quand la solution contient des matières organiques dont la présence s'oppose à la précipitation du fer par l'ammoniaque ; il est d'ailleurs indifférent que le fer soit au

minimum ou au maximum d'oxydation. On neutralise d'abord l'acide libre par l'ammoniaque ; puis, sans avoir égard au précipité d'hydrate de sesquioxyde de fer qui a pu se former, on ajoute à la solution un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, on agite le mélange et on le chauffe modérément. Généralement on obtient de cette manière un précipité noir de sulfure de fer, au sein d'une liqueur incolore ou colorée en jaune clair par un excès de sulfhydrate d'ammoniaque ; quand il en est ainsi, on peut immédiatement recueillir le précipité sur un filtre. Mais lorsque le liquide est coloré en vert, c'est un indice que tout le fer n'est pas précipité ; dans ce cas, il faut avant de le filtrer le chauffer modérément à l'abri du contact de l'air jusqu'à ce qu'il soit devenu jaune. Le précipité doit être recueilli sur le filtre en une seule fois et lavé, sans interruption, avec de l'eau additionnée d'un peu de sulfhydrate d'ammoniaque. Il est même utile de recouvrir l'entonnoir avec une plaque de verre. Pour éviter une perte, il ne faut négliger aucune de ces précautions, car le sulfure de fer est extrêmement oxydable, et a une grande tendance à passer à l'état de sulfate dans les eaux de lavage. Quand le précipité est bien lavé, on le place encore humide et avec le filtre qui le contient dans une capsule, on l'arrose avec de l'eau et on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que tout le sulfure de fer soit dissous. Après avoir chassé par l'ébullition les dernières traces d'hydrogène sulfuré, on filtre la solution dans un ballon, on épuise avec de l'eau le papier des filtres, puis on chauffe la liqueur, réunie aux eaux de lavage, avec de l'acide nitrique pour peroxyder le fer. Celui-ci est ensuite précipité par l'ammoniaque sous la forme d'hydrate de sesquioxyde.

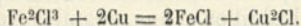
3^o Précipitation par le succinate d'ammoniaque. —

Le fer doit être au maximum d'oxydation. On ajoute à la solution, goutte à goutte, de l'ammoniaque très-étendue, jusqu'à ce qu'une petite portion du fer soit précipité à l'état d'hydrate de sesquioxyde; on chauffe ensuite la liqueur et l'on examine si le précipité persiste : s'il se dissout, il faut de nouveau ajouter quelques gouttes d'ammoniaque, de manière à obtenir un léger précipité au sein d'une liqueur colorée en rouge brun. Si la liqueur était incolore, ce serait un indice que la totalité du fer a été précipitée par l'addition d'une quantité trop considérable d'ammoniaque; il faudrait dans ce cas redissoudre une portion du précipité par quelques gouttes d'acide chlorhydrique très-étendu. Lorsque ces conditions sont remplies, on ajoute à la liqueur une solution tout à fait neutre de succinate d'ammoniaque, aussi longtemps qu'il se manifeste un précipité, puis on chauffe légèrement le mélange, on le laisse refroidir et on recueille le précipité sur un filtre. Le précipité doit être d'abord lavé à l'eau froide et ensuite avec de l'eau chaude additionnée d'ammoniaque sous l'influence de laquelle sa couleur devient plus foncée. Ce lavage à l'ammoniaque a pour but de lui enlever la majeure partie de l'acide succinique dont la présence pourrait, pendant la calcination, déterminer la réduction d'une partie de l'oxyde de fer. Quand les lavages sont terminés, on dessèche le précipité dans l'entonnoir, puis, on le calcine dans un creuset de platine, en favorisant l'accès de l'air de manière à le transformer en totalité en peroxyde et à incinérer complètement le filtre. Les résultats sont exacts.

4° Le simple grillage permet de doser très-exactement le fer dans toutes ses combinaisons avec des oxacides volatils. Il suffit de calciner au contact de l'air, dans un creu-

set de platine, une quantité déterminée de la substance jusqu'à ce que le poids du résidu soit constant.

5° MÉTHODE INDIRECTE DE M. FUCHS. — A l'abri du contact de l'air, le cuivre métallique n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique; mais, si la liqueur acide contient du perchlorure de fer, Fe^2Cl^3 , celui-ci sera ramené à l'état de protochlorure et une quantité équivalente de cuivre entrera en dissolution sous la forme de sous-chlorure :



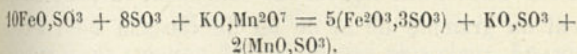
C'est sur cette réaction que repose le procédé que nous allons décrire. Le poids du cuivre transformé en sous-chlorure sert à calculer celui du fer existant dans la solution : 1 partie de cuivre dissous correspond à 0,883 de fer.

La substance à analyser est réduite en poudre fine et attaquée, dans un ballon, par un grand excès d'acide chlorhydrique bouillant; s'il reste un résidu insoluble, il est inutile de le séparer par le filtre. Quand le fer dissous se trouve dans la solution, en totalité ou en partie, à l'état de protochlorure, il faut transformer celui-ci en sesquichlorure, soit par un courant de chlore, soit par l'ébullition avec du chlorate de potasse; on chasse ensuite le chlore libre par l'ébullition. Dans aucun cas, cette oxydation ne doit être effectuée par l'acide nitrique. On étend avec de l'eau bouillante de manière à remplir la moitié de la capacité du ballon, puis on introduit dans la solution du cuivre exempt de fer, en lames bien décapées et exactement pesées. (Pour 2 ou 3 grammes de fer on prend 15 à 20 grammes de cuivre.) Le cuivre doit être complètement recouvert par

le liquide. On adapte alors au ballon un bouchon muni d'un tube, ouvert, d'un petit diamètre; on le place dans une position inclinée sur un fourneau et on porte rapidement le liquide à l'ébullition. La couleur de la solution ne tarde pas à se modifier : elle devient d'abord brun foncé, puis elle s'éclaircit peu à peu et reste finalement vert pâle. Quand elle n'éprouve plus de changement, on ferme exactement le tube avec un tampon de cire ou avec un tube en caoutchouc. On laisse un peu refroidir le ballon, puis on le remplit avec de l'eau chaude; on décante le liquide qu'on remplace par de l'eau chaude et que l'on décante de nouveau. On retire alors les lames de cuivre, on les lave avec de l'acide chlorhydrique étendu, et ensuite avec de l'eau, puis on les laisse égoutter, sans les frotter, sur des doubles de papier buvard. Quand elles sont bien sèches, on les pèse.

Aucune des précautions indiquées ne doit être négligée pour que l'on puisse compter sur l'exactitude des résultats fournis par cette méthode.

6^e MÉTHODE DE M. MARGUERITE. — Elle est fondée sur l'oxydation des sels de fer au minimum par une solution titrée de permanganate de potasse. Quand on ajoute du permanganate de potasse à la solution d'un sel de protoxyde de fer en présence d'un excès d'acide, le fer passe au maximum d'oxydation aux dépens de l'oxygène du permanganate, qui se transforme en un sel de potasse et en un sel de protoxyde de manganèse :



D'après cela, si l'on connaît le volume d'une solution de

permanganate de potasse, nécessaire pour faire passer 1 gramme de fer du minimum au maximum d'oxydation, il est clair que l'on déterminera facilement la quantité inconnue de fer qui se trouve dans une liqueur par le volume de la solution de permanganate nécessaire pour opérer cette transformation.

Préparation de la liqueur titrée. — On verse, sur un mélange fait avec 8 parties de peroxyde de manganèse de bonne qualité et 7 parties de chlorate de potasse, une lessive très-concentrée provenant de 10 parties de potasse caustique. On évapore à siccité en remuant bien la masse. Le résidu doit être immédiatement introduit dans un creuset de terre ou mieux de platine et chauffé à une chaleur modérée, qui ne doit dans aucun cas dépasser la température du rouge sombre, jusqu'à ce que tout le chlorate de potasse soit décomposé. On obtient ainsi une masse verte, frittée, de manganate de potasse. On réduit celle-ci en poudre et on la fait bouillir avec de l'eau; le manganate se dédouble en permanganate de potasse qui reste en dissolution et en peroxyde de manganèse qui se dépose. Cette transformation est opérée quand la liqueur est colorée en rouge pourpre; si elle tardait trop à s'effectuer, on la déterminerait immédiatement par l'addition de quelques gouttes d'acide nitrique. Quand le précipité s'est bien déposé, on décante la liqueur, que l'on peut, s'il est nécessaire, filtrer sur de l'amiant. Elle doit être conservée dans des flacons exactement bouchés.

Pour titrer cette liqueur de caméléon, on pèse exactement un gramme de fil de fer de clavecin bien exempt de rouille, et on l'introduit dans un ballon d'un litre de capacité; on ajoute 25^{cc} d'acide chlorhydrique pur et un

peu d'eau, puis on ferme le ballon avec un bouchon muni d'un tube d'un petit diamètre, et l'on chauffe jusqu'à ce que le fer se soit complètement dissous. On étend ensuite cette solution avec environ un demi-litre d'eau froide. On remplit alors la burette jusqu'au trait supérieur avec la solution de caméléon, et on verse celle-ci goutte à goutte dans la solution de protochlorure de fer en ayant soin d'agiter le liquide sans interruption. Lorsque la solution prend une teinte rouge pâle, persistant malgré l'agitation, la réaction est terminée. Il ne reste plus qu'à lire sur la burette le volume de la liqueur consommé, et à étendre la solution de caméléon avec une quantité d'eau telle, que 50^{cc} ou 100 divisions correspondent exactement à un gramme de fer.

Dosage. — Ce dosage exige que le fer contenu dans une solution soit au minimum d'oxydation. S'il est au maximum en partie ou en totalité, il doit d'abord être ramené au minimum par des corps réducteurs. Cette réduction peut s'effectuer de la manière suivante.

a. On fait passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à sursaturation, et l'on porte ensuite le liquide à l'ébullition pour chasser complètement le gaz sulfhydrique en excès. Il n'est pas indispensable de séparer par filtration le soufre précipité.

b. Cette réduction s'effectue également très-bien avec le zinc métallique. On introduit dans la solution chlorhydrique des lames de zinc pur, et surtout entièrement exempt de fer. Il se dégage un peu d'hydrogène et aussi du protoxyde d'azote quand la liqueur contient de l'acide nitrique. La couleur de la solution devient un peu plus claire. Le cuivre et l'arsenic, quand ils existent dans la liqueur, sont préci-

pités à l'état métallique. On filtre la solution quand la réduction est achevée.

c. Le fer peut enfin être ramené au minimum en projetant dans la solution bouillante du sulfite de soude par petites portions, et maintenant l'ébullition jusqu'à ce que la liqueur, d'abord colorée en rouge, se soit tout à fait décolorée et que les dernières traces de gaz sulfureux soient complètement expulsées.

Lorsque le fer est ramené au minimum, on en détermine la quantité en versant dans la solution, à l'aide de la burette, la liqueur titrée de caméléon. La couleur rouge de cette liqueur disparaît par l'agitation tant que la solution contient encore du protochlorure de fer. Mais lorsque tout le fer a été transformé en perchlorure, une seule goutte de liqueur titrée, ajoutée en plus, suffit pour communiquer à la solution une teinte rouge pâle qui persiste. L'opération est alors terminée. La quantité de liqueur titrée employée indique le poids du fer qui se trouve dans la solution.

Cette méthode, ainsi que celle de M. Fuchs, est très-générale; elle permet de doser le fer avec une grande exactitude dans toutes les combinaisons où il se trouve engagé. Elle convient particulièrement pour l'analyse des minerais de fer, des fontes, etc.

Pour doser le fer dans les eaux minérales et dans toutes les solutions qui ne contiennent qu'une très-faible quantité de ce métal, il est bon de faire usage d'une liqueur titrée plus étendue, et dont 100 divisions correspondent à $0^{\text{sr}},1$ ou $0^{\text{sr}},01$ de fer. La solution de caméléon étant très-altérable, il est nécessaire d'en déterminer le titre pour chaque nouvelle série d'essais.

SÉPARATIONS

166. Fer au minimum et Fer au maximum.

La détermination des proportions relatives de protoxyde et de sesquioxyde de fer contenus dans une substance présente des difficultés, surtout quand ils se trouvent en présence d'un grand nombre de matières étrangères; elle est même souvent impossible lorsque la matière n'est pas soluble dans les acides. Voici les principales méthodes qui ont été proposées.

1° *Séparation directe.* — On commence par ajouter à la solution du carbonate de soude en quantité suffisante pour neutraliser la majeure partie de l'acide libre, et l'on introduit ensuite un excès de carbonate de baryte précipité et en suspension dans l'eau. Sous l'influence du carbonate de baryte, tout le sesquioxyde de fer finit par se précipiter, tandis que le protoxyde reste en totalité dans la solution. Mais pour que ce mode de séparation soit exact il est indispensable de faire passer dans la solution un courant de gaz

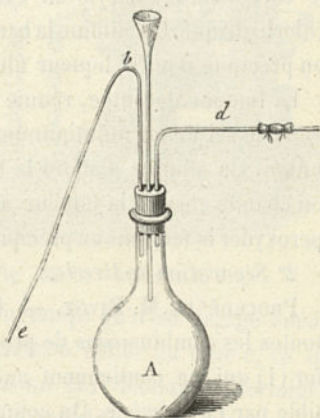


Fig. 61.

carbonique pendant toute la durée de l'opération, afin d'éviter l'accès de l'air. On dispose l'appareil comme l'indique la figure ci-contre. La séparation s'effectue dans un

ballon muni d'un bouchon dans lequel s'engagent trois tubes. Le tube *d* recourbé à angle droit communique avec un appareil dégageant de l'acide carbonique : sa branche verticale plonge dans le liquide ; *e* est un siphon destiné à faire écouler le liquide limpide quand la précipitation est terminée ; il doit pouvoir être enfoncé et relevé avec facilité. Par le tube à entonnoir *b* on introduit l'eau nécessaire pour laver le précipité et pour entraîner d'une manière complète tout le sel de fer au minimum. Cette séparation par le carbonate de baryte doit être faite à la température ordinaire ; il faut se garder de chauffer le ballon pour hâter la précipitation du peroxyde de fer.

Le résidu contenant le sesquioxyde de fer mélangé avec le carbonate de baryte en excès est dissous dans l'acide chlorhydrique. On élimine la baryte par l'acide sulfurique, puis on précipite dans la liqueur filtrée le fer par l'ammoniaque.

La liqueur décantée, réunie aux eaux de lavage, contient, outre le sel de fer au minimum, un sel de baryte en dissolution. On élimine d'abord la baryte par l'acide sulfurique, on chauffe ensuite la liqueur avec de l'acide nitrique pour peroxyder le fer, puis on précipite celui-ci par l'ammoniaque.

2° *Séparation indirecte.*

PROCÉDÉ DE M. RIVOT. — Ce procédé est applicable à toutes les combinaisons de protoxyde et de sesquioxyde de fer (1) qui ne contiennent aucune autre substance réductible par l'hydrogène. On commence par doser, à l'aide des procédés décrits plus haut, la quantité totale de fer qui se trouve dans la combinaison ; puis on détermine sur une nouvelle portion de la matière la quantité d'oxygène qui est unie au fer. La matière à analyser est placée dans une

(1) Le fer magnétique, les battitures de fer.

nacelle de porcelaine tarée que l'on introduit dans un tube de porcelaine *ab* disposé horizontalement dans un fourneau D (fig. 62). A l'aide de l'appareil ABC on fait passer un courant d'hydrogène desséché sur la substance; lorsqu'on juge que l'air est complètement expulsé, on chauffe graduellement le tube jusqu'au rouge, et on le maintient

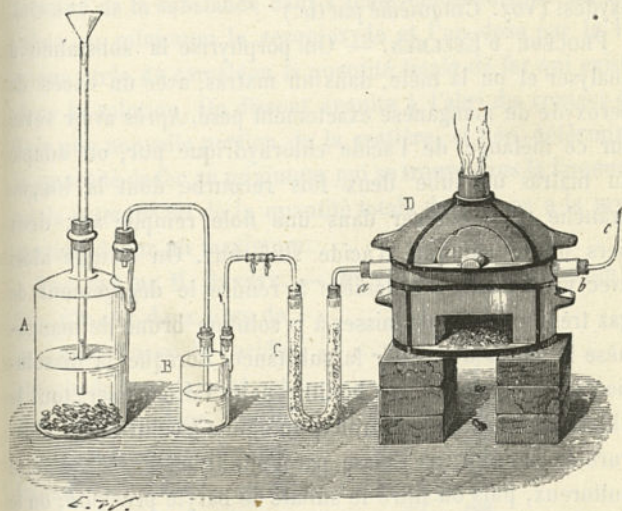


Fig .62.

à cette température aussi longtemps qu'il se dégage encore de la vapeur d'eau par l'extrémité effilée du tube *c*, ce qui exige environ une heure. Quand la réduction est terminée, on enlève le feu et on laisse refroidir, en continuant sans interruption le courant d'hydrogène. Après le refroidissement on pèse la nacelle, la perte de poids indique la quantité d'oxygène.

Cette détermination peut être contrôlée par le dosage de l'eau.

Dans ce but, on dispose l'appareil comme l'indique la figure 22, page 64; seulement, on remplace le gazomètre par un flacon dégageant de l'hydrogène.

Connaissant la quantité totale du fer contenu dans la substance et celle de l'oxygène uni au métal, il est facile de déterminer par le calcul les proportions relatives des deux oxydes. (Voy. *Cinquième partie.*)

PROCÉDÉ D'EBELMEN. — On porphyrise la substance à analyser et on la mêle, dans un matras, avec un excès de peroxyde de manganèse exactement pesé. Après avoir versé sur ce mélange de l'acide chlorhydrique pur, on adapte au matras un tube deux fois recourbé dont la longue branche vient plonger dans une fiole remplie aux deux tiers d'une solution d'acide sulfureux. On chauffe alors avec précaution, de manière à rendre le dégagement de gaz très-lent, afin de laisser à la solution brune de manganèse le temps d'agir sur la substance. Lorsque la dissolution est achevée, on fait bouillir pour faire passer tout le chlore dans l'acide sulfureux, on ajoute à celui-ci du chlorure de baryum, on chasse par l'ébullition l'excès d'acide sulfureux, puis on filtre le sulfate de baryte précipité, on le calcine et on le pèse.

Plus la substance est riche en protoxyde de fer, plus elle retient de chlore, et moins il y a par conséquent de sulfate de baryte formé. La différence entre le poids du sulfate de baryte obtenu et celui qu'aurait donné tout le chlore fourni par le peroxyde de manganèse, dont la composition doit être connue à l'avance, fait donc connaître la proportion de fer au minimum; 1 gramme de sulfate de baryte représente 0^{gr},618 de protoxyde de fer.

La plupart des minéraux qui contiennent à la fois du

protoxyde et du sesquioxyde de fer, peuvent être analysés de cette manière, car beaucoup de silicates inattaquables par l'acide chlorhydrique se dissolvent facilement dans un mélange d'acide chlorhydrique et de peroxyde de manganèse.

PROCÉDÉ DE M. MARGUERITE. — On dissout un poids déterminé de la substance dans l'acide chlorhydrique, on ramène au minimum le sesquioxyde et l'on dose par la liqueur titrée de caméléon la quantité totale de fer qui existe dans la solution. On dissout ensuite à l'abri du contact de l'air une nouvelle portion de la matière, et l'on détermine la quantité de fer au minimum qui se trouve dans la liqueur ; en la retranchant de la quantité totale de fer, on a la proportion de fer au maximum.

PROCÉDÉ DE M. BUNSEN. — On remplit le petit ballon *a* (fig. 63) aux deux tiers de sa capacité avec de l'acide chlorhydrique fumant, et l'on projette dans l'acide quelques fragments de carbonate de soude pour expulser l'air. Immédiatement après on introduit dans le ballon une quantité pesée de la substance à analyser, puis un poids déterminé de bichromate de potasse qui doit se trouver en excès. Pour plus de commodité, il est bon de peser ces deux substances dans de petits tubes fermés par un bout. A l'aide d'un bon bouchon, on adapte alors le ballon

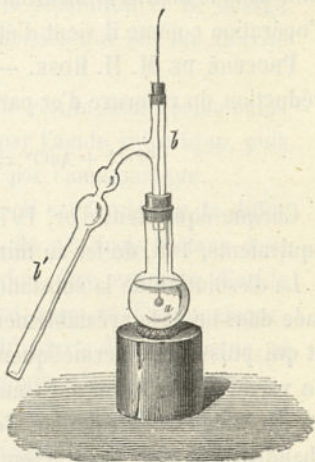


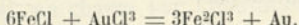
Fig. 63.

au tube à dégagement *bb'* plongeant dans la solution d'iode de potassium. Le reste de l'opération s'exécute comme il sera dit plus bas au dosage du chlore et de l'iode.

La quantité d'iode mise en liberté est d'autant plus faible que la proportion de fer au minimum est plus considérable. Chaque équivalent d'iode, 126, en moins représente deux équivalents, 56, de fer au minimum d'oxydation.

La quantité totale de fer peut être déterminée par une seconde expérience. Dans ce but, on dissout une nouvelle portion de la substance dans l'acide chlorhydrique, et on ramène tout le fer au minimum en faisant plonger dans la solution une balle *a* de zinc pur suspendue à un fil de platine. Quand la liqueur est décolorée, on retire la balle de zinc, on la lave sous un filet d'eau distillée, puis on introduit dans le matras le bichromate de potasse, et on continue l'opération comme il vient d'être dit.

PROCÉDÉ DE M. H. ROSE. — Ce procédé est fondé sur la réduction du chlorure d'or par les sels de fer au minimum :



Chaque équivalent d'or, 197, exprime par conséquent 6 équivalents, 168, de fer au minimum d'oxydation.

La dissolution de la substance à analyser doit être effectuée dans un vase préalablement rempli de gaz carbonique, et qui puisse être hermétiquement fermé avec un bouchon de verre. Après le refroidissement de la solution on ajoute un excès de chlorure double d'or et de soude dissous, et l'on abandonne le mélange à la température ordinaire jusqu'à ce que l'or précipité soit bien rassemblé. On détermine ensuite le poids de l'or en suivant le procédé décrit précédemment (79).

167. Fer, Nickel et Cobalt.

1° SÉPARATION PAR LE CARBONATE DE BARYTE. — Le fer doit être au maximum d'oxydation. Si la liqueur est très-acide, on neutralise par le carbonate de soude la majeure partie de l'acide libre. On ajoute ensuite un excès de carbonate de baryte précipité et en suspension dans l'eau, et l'on abandonne pendant quelque temps le mélange à la température ordinaire. Lorsque la précipitation est complète, on décante le liquide et on lave le résidu. La liqueur réunie aux eaux de lavage contient le nickel, le cobalt et un sel de baryte; tout le fer se trouve dans le résidu mélangé au carbonate de baryte en excès. Ce procédé de séparation n'est rigoureux que pour le nickel, car le fer entraîne toujours des traces de cobalt.

On précipite le nickel et le cobalt par le sulfhydrate d'ammoniaque, et l'on opère ensuite la séparation et le dosage de ces deux métaux par les procédés qui ont été décrits précédemment (164).

Pour doser le fer, on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique, on élimine la baryte par l'acide sulfurique, puis on précipite les liqueurs filtrées par l'ammoniaque.

2° PROCÉDÉ DE M. H. ROSE. — Il est fondé sur la différence de solubilité des sulfures de ces trois métaux dans les acides faibles. La liqueur doit être exempte d'acide nitrique. On la mélange d'abord avec de l'ammoniaque, puis avec un léger excès de sulfhydrate d'ammoniaque, et l'on ajoute ensuite goutte à goutte de l'acide chlorhydrique très-étendu de manière à communiquer au liquide une très-légère réaction acide. Le sulfure de fer se redissout en totalité, on le sépare du résidu insoluble formé par les sulfures de nickel et de cobalt. Ce résidu

doit être lavé avec une solution d'hydrogène sulfuré additionnée d'une ou de deux gouttes d'acide chlorhydrique. La liqueur filtrée contient, outre le fer, des traces de nickel et de cobalt que l'on sépare en précipitant de nouveau par le sulfhydrate d'ammoniaque et en acidifiant la liqueur par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. La séparation est alors très-exacte.

3° SÉPARATION PAR LE SUCCINATE D'AMMONIAQUE. — Ce procédé fournit des résultats très-exacts, et convient surtout lorsque la proportion de fer est considérable, relativement à celle du nickel et du cobalt. On ajoute à la solution du chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'ammoniaque goutte à goutte et en quantité telle, qu'une très-petite portion du fer seulement soit précipitée, et que la majeure partie reste en dissolution. L'addition du chlorhydrate d'ammoniaque est inutile quand la liqueur est très-acide. On achève la précipitation du fer en versant dans le liquide du succinate (ou du benzoate) d'ammoniaque. Le précipité est recueilli sur un filtre et soumis au traitement décrit plus haut (165, 3°). La liqueur filtrée ne contient que le nickel et le cobalt que l'on séparera par l'un des procédés décrits (164).

168. Fer et Cobalt.

Le procédé suivant, fondé sur la différence de solubilité des deux oxalates, est commode et donne des résultats satisfaisants. On ajoute du bioxalate de potasse à la solution neutralisée aussi exactement que possible, et on abandonne le mélange pendant trois ou quatre jours dans un endroit qui ne soit pas exposé à la radiation solaire. L'oxalate de cobalt se précipite complètement sans entraî-

ner de fer. On le lave à l'eau froide, on le calcine dans un courant d'hydrogène et on pèse le résidu de cobalt métallique. (M. H. ROSE.)

ZINC

$$\text{Zn} = 32,75$$

DOSAGE

169. Ce métal est toujours dosé à l'état d'oxyde, ZnO ; suivant les circonstances, on le précipite de ses solutions par le carbonate de soude ou par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Beaucoup de sels de zinc sont solubles dans l'eau. Le zinc métallique, l'oxyde de zinc et les autres composés insolubles dans l'eau se dissolvent dans l'acide chlorhydrique.

1° **Précipitation par le carbonate de soude.** — Ce mode de dosage est employé quand le zinc se trouve seul dans une solution; il est applicable à tous les sels de zinc solubles dans l'eau, aux sels insolubles dont l'acide peut être chassé par les acides minéraux et aux combinaisons de l'oxyde de zinc avec les acides organiques volatils. Pour éviter une trop vive effervescence, il est bon que la solution ne contienne pas un excès considérable d'acide libre.

La solution suffisamment étendue est portée, dans un grand ballon, à une température voisine de l'ébullition. On ajoute alors goutte à goutte un excès de carbonate de soude, puis on incline le ballon et on fait bouillir le mélange pendant quelques minutes. Le précipité de carbonate basique

est recueilli sur un filtre et lavé avec beaucoup de soin à l'eau chaude; après dessiccation parfaite, on le détache aussi complètement que possible du filtre, puis on le calcine au rouge dans un creuset de platine. Le filtre est incinéré à part; on ajoute les cendres au résidu de la calcination dont on détermine le poids.

La liqueur doit être exempte de sels ammoniacaux. Quand elle en contient, ils pourraient être éliminés par l'évaporation à siccité, mais, dans ce cas, il est préférable de précipiter le zinc à l'état de sulfure.

Pour reconnaître si la précipitation est complète, il faut toujours ajouter du sulfhydrate d'ammoniaque aux liqueurs filtrées. Ordinairement elles se troublent à peine et ce n'est qu'au bout de plusieurs heures qu'apparaissent quelques flocons impondérables. Si le précipité était plus abondant, il faudrait en tenir compte et le soumettre au traitement qui sera décrit plus bas.

Ce procédé fournit de bons résultats; ils sont un peu au-dessous de la vérité quand on a opéré avec beaucoup de soin, mais fréquemment ils sont au-dessus, par suite de lavagés incomplets. Dans ce dernier cas, le résidu de la calcination est alcalin.

2° Précipitation par le sulfhydrate d'ammoniaque. — Ce procédé s'applique, sans exception, à tous les composés de zinc. On mélange la solution avec de l'ammoniaque en quantité suffisante pour que le précipité qui prend naissance se redissolve complètement, puis on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque en excès. Quand le précipité est bien rassemblé, on le recueille sur un filtre, en ayant soin de décanter d'abord le liquide, et on le lave avec de l'eau additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque. Il faut ensuite mettre le

précipité encore humide, avec le filtre, dans une capsule de porcelaine, l'arroser avec un léger excès d'acide chlorhydrique concentré, et le laisser en digestion dans un endroit chaud, jusqu'à ce que la solution n'exhale plus l'odeur de l'hydrogène sulfuré. On étend ensuite avec un peu d'eau, on filtre, on épuise le papier des filtres avec de l'eau bouillante, et l'on précipite la solution de chlorure de zinc par le carbonate de soude d'après le procédé qui vient d'être décrit.

Au lieu de dissoudre le sulfure de zinc, on peut le convertir en oxyde par le grillage effectué dans un creuset ou dans une capsule de porcelaine à une température aussi élevée que possible. Lorsque le sulfure de zinc est en quantité considérable, il faut d'abord l'attaquer, dans un creuset de porcelaine, par quelques gouttes d'acide nitrique, évaporer à sec, puis calciner au rouge blanc. On ajoute ensuite un peu de carbonate d'ammoniaque et on chauffe de nouveau, pour détruire et transformer en oxyde le sulfate de zinc qui a pu se former. On recommence cette opération plusieurs fois, s'il est nécessaire, jusqu'à ce que, après refroidissement, le poids du résidu ne varie plus. Les résultats ainsi obtenus sont très-exacts. Par là, on évite le lavage toujours long et difficile, qu'entraîne la précipitation du zinc par le carbonate de soude.

(M. HAUTEFEUILLE.)

3° L'hydrogène sulfuré gazeux précipite très-complètement le zinc d'une solution qui ne contient pas d'autre acide libre que de l'acide acétique. Si la liqueur renferme un acide minéral, on peut remplacer celui-ci par de l'acide acétique, en ajoutant de l'acétate de soude en excès. Le précipité de sulfure de zinc doit être recueilli sur un filtre,

lavé, sans interruption, avec de l'eau distillée bouillante et soumis ensuite au traitement qui vient d'être décrit.

4° Le dosage de l'oxyde de zinc par la calcination directe n'est applicable qu'au carbonate et au nitrate de zinc. Il suffit de chauffer ces composés, dans un creuset de platine fermé, modérément d'abord et aussi fortement que possible à la fin, jusqu'à ce que le poids du résidu d'oxyde de zinc n'éprouve plus de variation.

Les combinaisons de l'oxyde de zinc avec les acides organiques ne peuvent pas être analysées par ce procédé, car le zinc serait en partie réduit et volatilisé.

SÉPARATIONS

170. Zinc et Nickel.

1° Le procédé ordinairement employé pour séparer ces deux métaux consiste à les convertir en acétates, à ajouter de l'acide acétique libre et à précipiter le zinc par un courant d'hydrogène sulfuré. Les détails de l'opération seront donnés plus bas (174).

Quand on a affaire à un alliage de zinc et de nickel (mailechort, packfong), on le dissout dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale, on précipite par le carbonate de soude et l'on redissout dans un excès d'acide acétique les oxydes précipités.

2° PROCÉDÉ DE M. WÈHLER. — A la solution, préalablement concentrée par l'évaporation, on ajoute un excès de potasse caustique, puis de l'acide cyanhydrique aqueux en quantité suffisante pour que le précipité des oxydes se redissolve. La liqueur, qui contient alors les deux métaux à l'état de cyanures doubles, est mélangée avec une solu-

tion de monosulfure de potassium. Ce réactif n'exerce pas d'action sur le cyanure double de nickel, mais il précipite complètement le zinc sous la forme de sulfure blanc. On laisse digérer jusqu'à ce que le liquide soit limpide, ensuite on recueille le précipité sur un filtre, après l'avoir lavé avec de l'eau additionnée de sulfure et de potassium, on le soumet au traitement qui a été décrit plus haut (169, 2°). Il est à remarquer que le sulfhydrate d'ammoniaque ne peut pas être substitué au sulfure de potassium.

Pour déterminer le nickel dans la liqueur filtrée, il faut détruire le cyanure double par une ébullition prolongée avec de l'eau régale ou de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse. On concentre alors le liquide et l'on précipite le nickel par la potasse (162, 1°).

La potasse employée pour cette séparation doit être entièrement exempte de silice.

171. Zinc et Cobalt.

PROCÉDÉ DE MM. FRESSENIUS ET HÄIDLEN. — La solution des deux métaux, contenant un excès d'acide chlorhydrique libre, est mélangée avec du cyanure de potassium en quantité un peu plus forte que celle qui est nécessaire pour redissoudre le précipité des cyanures de zinc et de cobalt qui prend d'abord naissance. On fait bouillir le mélange en ayant soin d'ajouter de temps à autre une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique, sans toutefois rendre la solution acide.

La solution doit ensuite être mélangée avec un excès d'acide chlorhydrique et maintenue en ébullition jusqu'à ce que le cobaltocyanure de zinc précipité se soit redissous

et que l'acide cyanhydrique soit complètement expulsé. On ajoute alors un excès de potasse caustique et l'on fait bouillir de nouveau pour rendre la solution parfaitement limpide. Ce traitement a pour effet de transformer le cobalt en cobaltocyanure de potassium. L'oxyde de zinc est maintenu en dissolution à la faveur d'un excès d'alcali. Par l'hydrogène sulfuré on précipite, dans cette solution, le zinc à l'état de sulfure et on soumet le précipité au traitement décrit plus haut (169, 2°). Le cobalt sera dosé dans la liqueur filtrée par le procédé précédemment décrit pour la séparation de ce métal d'avec le nickel (164, 1°).

La séparation est complète et ne présente pas de difficultés.

172. Zinc, Nickel et Cobalt.

PROCÉDÉ DE M. ULLGREN. — La solution est précipitée par le carbonate de soude avec les précautions indiquées au dosage du zinc (169, 1°). Le précipité doit être lavé d'une manière très-complète à l'eau bouillante, puis desséché, calciné et pesé. On a ainsi le poids des trois oxydes. Il faut maintenant introduire une portion pesée du résidu de la calcination, réduite en poudre fine, dans un tube à boule médiane, et la chauffer avec ménagement dans un courant d'hydrogène, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'eau. On laisse refroidir sans interrompre le dégagement d'hydrogène. Le mélange contient alors le nickel et le cobalt à l'état métallique, mais tout le zinc à l'état d'oxyde.

On ferme le tube par un bout à la lampe, on le remplit avec une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque et on l'abandonne bouché, pendant vingt-quatre heures, à une température de 40 degrés environ. L'oxyde de zinc se

dissout complètement, tandis que le nickel et le cobalt métalliques restent pour résidu. On lave à plusieurs reprises ce résidu avec une solution de carbonate d'ammoniaque, puis on le dessèche et on le pèse. Pour doser le zinc, on évapore avec précaution la liqueur ammoniacale et l'on calcine le résidu.

La séparation du zinc d'avec le nickel et le cobalt s'effectue aussi très-bien par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur qui ne contient que de l'acide acétique libre (169, 3^o). On peut encore faire usage des procédés d'Ebelmen et de M. Brunner, qui seront décrits à la séparation du manganèse.

173. Zinc et Fer.

Les alliages peuvent être analysés comme il suit. On met la matière à analyser dans une nacelle de porcelaine que l'on introduit dans un tube de porcelaine disposé horizontalement dans un fourneau; on fait passer un courant d'hydrogène aussi rapide que possible et l'on chauffe au rouge pendant une heure. Le zinc est volatilisé d'une manière complète.

Le zinc et le fer en dissolution peuvent être séparés par les procédés déjà décrits pour la séparation du fer d'avec le nickel et le cobalt, soit par le succinate d'ammoniaque, soit à l'aide du carbonate de baryte (167).

174. Séparation du zinc d'avec tous les métaux du troisième groupe.

Cette séparation exige que tous les métaux soient à l'état d'acétates et que la liqueur contienne de l'acide acétique libre. Pour remplir ces conditions, on transforme d'abord

les métaux en sulfates et on ajoute à la solution de ces sels un excès d'acétate de baryte, et de l'acide acétique. Il est inutile de séparer par le filtre le précipité de sulfate de baryte; on sature immédiatement par l'hydrogène sulfuré, qui ne précipite que le zinc à l'état de sulfure. Si le précipité est coloré en gris par suite de la précipitation d'une petite quantité de sulfure de fer, il faut légèrement chauffer la liqueur et faire de nouveau passer de l'hydrogène sulfuré. Le précipité obtenu est un mélange de sulfure de zinc et de sulfate de baryte. On recueille sur un filtre et on lave sans interruption avec de l'eau distillée bouillante, puis on le traite par l'acide chlorhydrique bouillant; on filtre de nouveau et on dose le zinc dans la liqueur filtrée.

La solution isolée du précipité de sulfure de zinc contient tous les autres métaux. On opère leur séparation après avoir éliminé la baryte par l'acide sulfurique.

MANGANÈSE

$$\text{Mn} = 27,5$$

DOSAGE

175. On dose le manganèse à l'état d'oxyde rouge, Mn^3O^4 , ou de sulfate, MnO,SO^3 ; on le précipite, suivant les circonstances, sous la forme de carbonate, d'hydrate, d'oxyde, ou de sulfure.

Les sels de manganèse sont généralement solubles dans l'eau. Les combinaisons insolubles se dissolvent dans l'acide chlorhydrique.

Tout les oxydes du manganèse, ainsi que les combinai-

sons du protoxyde avec les acides très-volatils ou les acides organiques peuvent facilement être transformés en oxyde intermédiaire par la calcination. La substance à analyser doit être chauffée modérément dans un creuset de platine couvert; on continue ensuite la calcination en élevant graduellement la température et en favorisant l'accès de l'air jusqu'à ce que le poids du résidu soit constant.

Le manganèse peut également être dosé à l'état de sulfate dans ces composés. On place la substance à analyser dans une capsule de platine, on l'arrose avec l'acide sulfurique et on chauffe à une très-faible chaleur rouge. Les résultats obtenus sont généralement un peu faibles.

1° Précipitation par le carbonate de soude. — Le carbonate de soude est le meilleur précipitant du manganèse. Le procédé de dosage fondé sur son emploi doit être préféré à tous les autres quand la substance à analyser ne contient pas des matières organiques fixes.

On mélange la solution chaude avec un excès de carbonate de soude et on la maintient encore pendant quelque temps à une température voisine de l'ébullition. Quand le précipité s'est bien rassemblé, on le recueille sur un filtre, on le lave et on le dessèche. Il faut ensuite incinérer le filtre et griller le précipité, dans un creuset de platine, à une température aussi élevée que possible et jusqu'à ce que le poids du résidu ne varie plus. Ce résidu rouge brun est de l'oxyde intermédiaire ($Mn^3O^4 = MnO, Mn^2O^3$) d'une composition constante; 100 parties de cet oxyde correspondent à 72,125 de manganèse et à 93,3 de protoxyde de manganèse. Les résultats sont exacts.

On peut aussi précipiter le manganèse à l'état d'hydrate d'oxyde par la potasse caustique; on opère comme avec le

carbonate de soude. Quand la solution contient de l'acide phosphorique ou de l'acide borique, il faut ajouter un assez grand excès d'alcali et faire bouillir le mélange pendant quelque temps.

Il ne faut pas oublier que la précipitation du manganèse par le carbonate de soude ou par la potasse caustique, n'est jamais complète en présence des sels ammoniacaux. Il est nécessaire, dans ce cas, d'ajouter un excès suffisant de carbonate de soude et de faire bouillir jusqu'à ce que les vapeurs qui se dégagent ne ramènent plus au bleu le papier rouge de tournesol. Les sels ammoniacaux peuvent aussi être éliminés par l'évaporation à siccité.

2° Précipitation par le sulfhydrate d'ammoniaque.

— Il est nécessaire d'avoir recours à ce mode de précipitation, dans certaines séparations, ou quand la liqueur contient des matières organiques fixes (sucre, etc.). On ajoute un excès de sulfhydrate d'ammoniaque jaune à la solution préalablement mélangée avec du chlorhydrate d'ammoniaque et sursaturée par l'ammoniaque caustique, et on laisse déposer. Quand la liqueur est bien limpide, on la décante sur un filtre, on y jette ensuite le précipité qui doit être lavé immédiatement et sans interruption avec de l'eau additionnée de quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque. Les lavages terminés, on met le précipité encore humide, avec le filtre, dans une capsule de porcelaine, on l'arrose avec de l'acide chlorhydrique concentré et l'on chauffe jusqu'à ce que la solution n'exhale plus l'odeur de l'hydrogène sulfuré. Il faut alors filtrer la solution, épuiser le papier des filtres avec de l'eau bouillante, et précipiter la liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage par le carbonate de soude.

SÉPARATIONS

176. Manganèse et Nickel.

1° Le procédé suivant convient également pour la séparation du manganèse d'avec les terres alcalines (baryte, strontiane, chaux, magnésie). A la solution tout à fait neutre des chlorures ou des nitrates des deux métaux, on ajoute de l'oxyde de plomb puce (1). Pour un gramme de substance à analyser il faut environ cinq grammes d'oxyde puce. On laisse le mélange en digestion pendant une heure, à une température de 80 à 90 degrés, en ayant soin de l'agiter fréquemment. Tout le manganèse se trouve dans le précipité. Si la liqueur contient de la magnésie, on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique, puis on recueille le précipité sur un filtre et on le lave à l'eau bouillante. La liqueur filtrée contient le nickel (ou les terres alcalines) que l'on dose par les procédés ordinaires. Pour doser le manganèse, on calcine le précipité, on dissout le résidu dans l'acide nitrique et l'on soumet la solution au traitement décrit plus bas pour la séparation du manganèse d'avec le plomb. (M. GIBBS.)

2° La séparation peut également se faire de la manière suivante. La substance à analyser étant dissoute dans l'acide chlorhydrique, on neutralise presque la solution avec du carbonate de soude, on ajoute de l'acétate de soude, puis on fait passer un courant de chlore. Le manganèse est entièrement précipité à l'état de peroxyde, tandis que le nickel

(1) L'oxyde puce doit être pur; on le prépare en faisant passer un courant de chlore dans la bouillie provenant d'un mélange d'acétate de plomb et de carbonate de soude (voy. *Anal. qual.*, 2^e édit., 161).

(ou les terres alcalines) reste en totalité dans la solution.

(M. SCHIEL).

Ces procédés exigent que la liqueur soit exempte de cobalt.

3° La séparation du manganèse d'avec le nickel peut aussi être effectuée par le procédé de M. Rose décrit précédemment (164, 2°) pour la séparation du cobalt d'avec le nickel.

177. Manganèse et Cobalt.

Cette séparation s'effectue très-bien par le procédé de M. Liebig décrit plus haut pour la séparation du cobalt d'avec le nickel (164, 1°).

178. Manganèse, Nickel et Cobalt.

PROCÉDÉ D'EBELMEN. — On transforme les trois métaux en oxydes en les précipitant par la potasse caustique. Si la liqueur contient des sels ammoniacaux, il faut la précipiter par le sulphydrate d'ammoniaque, dissoudre le précipité lavé dans l'eau régale et traiter ensuite cette nouvelle solution par la potasse. Après dessiccation, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sur un poids déterminé des oxydes placés dans une nacelle de platine ou de porcelaine, et chauffés au rouge sombre. Après refroidissement, on suspend le dégagement d'hydrogène sulfuré, on retire la nacelle et on met les sulfures formés en digestion dans de l'acide chlorhydrique très-étendu qui ne dissout que le sulfure de manganèse (ou sulfure de zinc). Les sulfures de nickel et de cobalt restent à l'état de pureté.

2° PROCÉDÉ DE M. BRUNNER. — A 4 partie des trois oxydes, on ajoute 1,5 p. de soufre et 0,75 p. de soude; on

place ce mélange dans un petit creuset, et on le chauffe pendant une demi-heure à une température aussi élevée que possible. Après refroidissement on épuise le mélange par de l'acide chlorhydrique très-faible (1 p. d'acide et 10 p. d'eau) pour dissoudre le sulfure de manganèse (et le sulfure de zinc).

3° PROCÉDÉ DE M. H. ROSE. — Les oxydes sont chauffés d'abord à une température modérée, dans une atmosphère de gaz chlorhydrique, pour être transformés complètement en chlorures, ce qui est assez long; l'opération est terminée quand il ne dégage plus de vapeur d'eau. On remplace alors le courant de gaz chlorhydrique par un courant d'hydrogène sec et on chauffe fortement la boule. Cette calcination dans l'atmosphère d'hydrogène doit être continuée jusqu'à ce que le gaz qui se dégage ne développe plus de vapeurs blanches en présence d'une baguette de ver trempée dans l'ammoniac. On laisse alors refroidir sans interrompre le dégagement d'hydrogène.

Par ce traitement, le cobalt et le nickel sont réduits d'une manière complète à l'état métallique, tandis que le chlorure de manganèse reste inaltéré. Après le refroidissement on plonge le tube à boule dans une éprouvette remplie d'eau. La presque totalité du chlorure de manganèse se dissout, une très-petite portion seulement reste en suspension dans le liquide, sous la forme de flocons bruns. Le nickel et le cobalt ne tardent pas à se déposer. On décante la liqueur avec les flocons qu'elle tient en suspension, et l'on recueille sur un filtre taré le nickel et le cobalt. Après avoir lavé les deux métaux, d'abord avec de l'acide chlorhydrique très-étendu, puis avec de l'eau, on les dessèche et on les pèse. La liqueur filtrée, réunie aux eaux de lavage, est additionnée

d'un peu d'acide chlorhydrique, concentrée par l'évaporation et précipitée par le carbonate de soude (175, 1°). Les résultats fournis par ce procédé sont exacts.

Le procédé décrit plus haut (167, 2°) pour la séparation du fer d'avec le nickel et le cobalt s'applique aussi très-bien à l'analyse d'un mélange contenant du manganèse.

179. **Manganèse et Fer.**

La solution doit contenir la totalité du fer au maximum d'oxydation. On effectue la séparation par le carbonate de baryte ou par le succinate d'ammoniaque (167, 1° et 3°).

180. **Manganèse et Zinc.**

On transforme les deux métaux en acétates, on ajoute à la solution de l'acide acétique et on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré. (Voy. 174, p. 268, la description du procédé.)

On peut aussi faire usage des procédés de M. Gibbs et de M. Schiel, décrits plus haut pour la séparation du manganèse d'avec le nickel (176).

181. **Manganèse, Nickel, Cobalt, Fer et Zinc.**

On transforme tous ces métaux en sulfates et on précipite le fer par le succinate d'ammoniaque (165, 3°). Dans la liqueur filtrée, mélangée avec un excès d'acétate de baryte et avec de l'acide acétique libre, on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré (174). La séparation du manganèse, du nickel et du cobalt s'effectue par l'un des procédés précédemment indiqués (178).

ALUMINIUM

$$\text{Al}^2 = 27,5$$

182. Les combinaisons d'alumine insolubles dans l'eau se dissolvent généralement dans l'acide chlorhydrique. Cependant la plupart des substances minérales naturelles qui contiennent de l'alumine et l'alumine cristallisée (saphir, rubis, corindon) ou celle qui a subi une forte calcination, ne sont pas attaquées par les acides forts. Pour dissoudre ces combinaisons, il est nécessaire de les attaquer par la fusion avec le carbonate de soude, la potasse caustique, l'hydrate de baryte ou le bisulfate de potasse.

DOSAGE

183. L'aluminium est toujours précipité à l'état d'hydrate d'alumine que l'on transforme par la calcination en alumine anhydre, Al^2O^3 . La chaleur décompose tous les sels d'alumine qui ne contiennent que des acides volatils (chlorure d'aluminium hydraté, nitrate d'alumine, etc.) ou des acides organiques; le résidu est de l'alumine pure. Quand on a affaire à des composés de cette nature et ne contenant, à part l'alumine, aucune substance fixe, on les analyse en les calcinant dans un creuset de platine, d'abord à une chaleur modérée, puis à une température aussi intense que possible. Il faut examiner si le résidu est de l'alumine pure. Le chlorure d'aluminium doit être mélangé, avant la calcination, avec une petite quantité d'eau.

1° **Précipitation par l'ammoniaque.** — Pour que la précipitation soit complète, la solution ne doit pas être trop

étendue et doit contenir une assez grande quantité de sels ammoniacaux, mais très-peu d'ammoniaque libre. Il faut se rappeler que la présence des matières organiques fixes (sucre, acide tartrique, etc.) s'oppose à la précipitation de l'alumine.

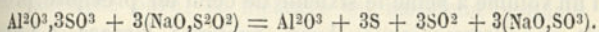
On ajoute à la solution du chlorhydrate d'ammoniaque en assez grande quantité, puis un très-léger excès d'ammoniaque caustique. Ce mélange est exposé à une douce chaleur jusqu'à ce qu'il ne développe plus d'odeur ammoniacale, ce qui exige un temps assez long. Le précipité est alors recueilli sur un filtre, lavé avec beaucoup de soin à l'eau bouillante et desséché d'une manière très-complète. On met ensuite le filtre et son contenu dans un creuset de platine, on calcine d'abord avec précaution, puis on incinère le filtre et après le refroidissement on pèse.

En présence des sulfates, le précipité d'alumine retient toujours une certaine quantité d'acide sulfurique dont il est impossible de le débarrasser par les lavages et par la calcination. Il faut dans ce cas redissoudre le précipité encore humide, mais bien lavé, dans l'acide chlorhydrique, et précipiter de nouveau par l'ammoniaque. Ce procédé de dosage est fort exact quand on ne néglige aucune des précautions indiquées.

2° Précipitation par le sulphydrate d'ammoniaque. — Le sulphydrate d'ammoniaque précipite l'alumine facilement et d'une manière fort complète, même quand la solution est très-étendue et qu'elle ne contient pas de sels ammoniacaux. Ce réactif doit être employé de préférence à l'ammoniaque, quand la liqueur ne renferme pas d'autres métaux qu'il puisse précipiter. (M. MALAGUTI.)

3° Précipitation par l'hyposulfite de soude. — La

combinaison entre l'alumine et l'acide hyposulfureux, si elle existe, est d'une extrême instabilité. Quand, en effet, on verse de l'hyposulfite de soude en excès dans la solution d'un sel d'alumine aussi neutre que possible, dans de l'alun par exemple, la liqueur conserve toute sa limpidité à froid, du moins pendant quelque temps, mais sous l'influence de la chaleur elle se trouble immédiatement, donne lieu à un dégagement d'acide sulfureux et laisse déposer l'alumine mélangée au soufre devenu libre :



Les sels d'alumine cèdent donc leur acide à l'hyposulfite alcalin, qui se décompose alors de la même manière que par un acide libre. Toutefois, la précipitation de l'alumine n'est complète qu'autant qu'on opère avec une liqueur assez étendue (par exemple 2 grammes d'alun pour 100 centimètres cubes d'eau), et qu'on maintient le liquide en ébullition jusqu'à ce qu'il ne manifeste plus aucune odeur d'acide sulfureux.

Pour appliquer cette réaction au dosage de l'alumine, on ajoute un excès d'hyposulfite de soude à la solution étendue d'une quantité d'eau suffisante pour qu'elle ne contienne pas plus de 1 décigramme d'alumine par 50 centimètres cubes, et l'on fait bouillir le mélange pendant le temps nécessaire pour que tout l'acide sulfureux soit expulsé. On recueille alors le précipité sur un filtre et on le lave complètement à l'eau bouillante. Après dessiccation on met le filtre et son contenu dans un creuset de porcelaine taré, on chauffe d'abord modérément pour volatiliser le soufre, puis on découvre le creuset et on calcine à une chaleur plus intense jusqu'à ce que le filtre soit entièrement incinéré. L'alumine

reste à l'état de pureté sous forme d'une masse pulvérulente opaque et d'un très-beau blanc; on la pèse après le refroidissement.

Ce mode de dosage est exact et très-expéditif. Ce qui le rend surtout avantageux, c'est l'état particulier qu'affecte l'alumine précipitée dans ces conditions; elle est compacte, nullement gélatineuse et se dépose avec beaucoup de rapidité. De là il résulte qu'elle est facile à recueillir sur le filtre, où elle n'occupe, même mélangée avec le soufre, qu'un volume à peine le sixième de celui du précipité produit par l'ammoniaque. Aussi quelques lavages à l'eau bouillante suffisent pour la débarrasser complètement des matières solubles entraînées. (G. CHANCEL).

SÉPARATIONS

184. Alumine, Nickel et Cobalt.

1° La séparation s'effectue par le procédé suivant, qui convient aussi quand le mélange renferme du zinc. On ajoute à la solution du carbonate de soude, puis du cyanure de potassium en quantité suffisante, et on laisse digérer à froid pour redissoudre les carbonates de nickel, de cobalt (et de zinc). Le résidu d'alumine est recueilli sur un filtre et lavé; comme il retient de l'alcali, il faut le redissoudre dans l'acide chlorhydrique, et précipiter ensuite par l'ammoniaque. La liqueur filtrée contient les autres métaux, que l'on sépare par les procédés décrits plus haut (164).

2° On fond dans un creuset d'argent le mélange des trois oxydes avec de la potasse caustique. Après le refroidissement on fait bouillir la masse fondue avec de l'eau et l'on

filtre la solution alcaline qui contient toute l'alumine. Le résidu insoluble est formé d'oxyde de cobalt; ces oxydes sont entièrement exempts d'alumine, mais ils retiennent une petite quantité de potasse. (M. H. ROSE.)

185. Alumine et Fer.

1^o MÉTHODE ORDINAIRE. — La solution est réduite à un petit volume par l'évaporation dans une capsule de porcelaine ou mieux d'argent, et additionnée d'un excès de potasse caustique pure; ce mélange est maintenu pendant quelque temps à une température voisine de l'ébullition. Par là, les deux oxydes se précipitent d'abord ensemble, mais l'alumine ne tarde pas à se redissoudre dans l'excès de potasse, et la couleur du précipité, qui ne contient alors que le peroxyde de fer, est d'un brun plus foncé. On recueille le précipité sur un filtre, où il doit être lavé très-complètement à l'eau bouillante. La liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage, est rendue très-acide par l'acide chlorhydrique, mélangée avec une petite quantité de chlorate de potasse et portée à l'ébullition. Ce traitement a pour effet de détruire la matière organique provenant du filtre. L'alumine est ensuite précipitée par le carbonate d'ammoniaque ou, ce qui est préférable, par le sulfate, après neutralisation de la liqueur d'ammoniaque.

Quand la proportion relative du fer dans le mélange dépasse un centième, un seul traitement ne suffit pas pour enlever toute l'alumine. Le précipité d'oxyde de fer, bien lavé, doit être redissous, encore humide, dans l'acide chlorhydrique étendu. On fait bouillir cette solution avec un excès de potasse caustique. La liqueur séparée par le filtre et traitée comme il a été dit plus haut fournit ordinairement

un précipité très-sensible d'alumine. Pour arriver à une séparation complète, il est souvent nécessaire de recommencer trois ou quatre fois cette opération.

Le précipité de peroxyde de fer retient toujours une certaine quantité de potasse qui ne peut être enlevée même par les lavages les plus prolongés. Il doit être redissous dans l'acide chlorhydrique et précipité de nouveau par l'ammoniaque (165, 1°).

La potasse caustique sépare mieux et plus facilement l'alumine d'avec le fer quand ce dernier métal est au minimum d'oxydation. Le précipité, qui est alors noir et granuleux, est formé d'oxyde de fer intermédiaire, Fe^3O^4 . On réduit le fer en ajoutant de l'acide sulfureux à la solution chaude que l'on mélange ensuite, dans une capsule d'argent, avec un excès de potasse caustique. On fait bouillir en ayant soin de remuer pour éviter les soubresauts. (M. FRESENIUS.)

On arrive également à une séparation complète, en précipitant simultanément les deux oxydes par l'ammoniaque et pesant le précipité après l'avoir lavé, desséché et calciné; un poids déterminé de ce mélange réduit en poudre est ensuite fondu avec de la potasse caustique dans un creuset d'argent. Après le refroidissement, on fait bouillir la masse fondue avec de l'eau et on filtre. La liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage contient l'alumine. Le résidu d'oxyde de fer est entièrement exempt d'alumine, mais il retient de la potasse; il doit être redissous encore humide dans l'acide chlorhydrique et précipité de nouveau par l'ammoniaque. (M. H. ROSE.)

2° PROCÉDÉ DE M. RIVOT. — On précipite la solution par l'ammoniaque et on chauffe. Le précipité d'alumine et de

peroxyde de fer est recueilli sur un filtre, lavé, desséché, puis fortement calciné. Une portion pesée du mélange des deux oxydes, réduite en poudre, est mise dans une nacelle de porcelaine tarée, que l'on introduit dans un tube de porcelaine *ab*, placé horizontalement dans un fourneau D (fig. 64).

On met une des extrémités du tube en communication

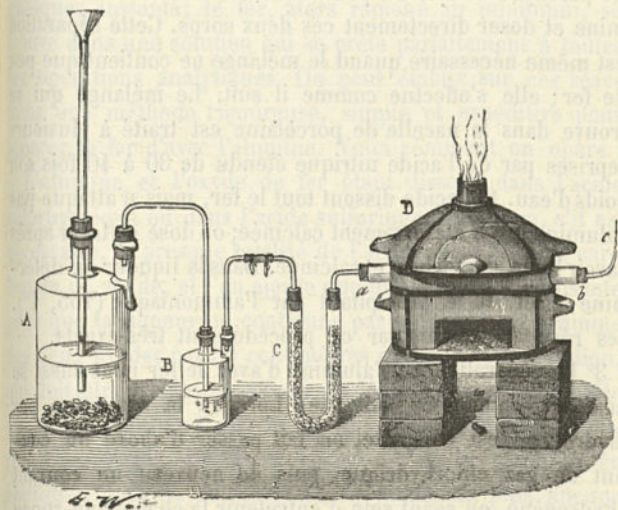


Fig. 64.

avec un appareil A, B, C, dégageant de l'hydrogène sec, et on adapte à l'autre un bouchon dans lequel passe un tube étroit *c* ouvert aux deux bouts. Quand l'appareil est entièrement rempli d'hydrogène, on chauffe au rouge et l'on entretient cette température aussi longtemps qu'il se dégage de l'eau, ce qui exige environ une heure. On enlève ensuite le feu et on laisse refroidir sans interrompre le

courant d'hydrogène, puis on retire la nacelle et on la pèse. Dans cette opération, le fer a été complètement réduit à l'état métallique, tandis que l'alumine n'a pas éprouvé d'altération. La perte de poids éprouvée par le mélange représente par conséquent l'oxygène uni au fer, et donne facilement la quantité de peroxyde de fer; il suffit de se rappeler que 3 parties d'oxygène correspondent à 10 parties de peroxyde de fer. On peut d'ailleurs isoler le fer et l'alumine et doser directement ces deux corps. Cette séparation est même nécessaire quand le mélange ne contient que peu de fer; elle s'effectue comme il suit. Le mélange qui se trouve dans la nacelle de porcelaine est traité à plusieurs reprises par de l'acide nitrique étendu de 30 à 40 fois son poids d'eau. Cet acide dissout tout le fer, mais n'attaque pas l'alumine qui a été fortement calcinée; on dose celle-ci après l'avoir lavée, desséchée et calcinée. Dans la liqueur on détermine le fer en le précipitant par l'ammoniaque (165, 1°). Les résultats fournis par ce procédé sont très-exacts.

3° La séparation de l'alumine d'avec le fer peut aussi se faire de la manière suivante. Lorsque la réduction par l'hydrogène est complète, on fait passer d'abord un courant de gaz chlorhydrique, puis de nouveau un courant d'hydrogène, en ayant soin d'entretenir la chaleur au rouge pendant toute la durée de l'opération. Le résidu est alors de l'alumine pure que l'on pèse; le fer a été volatilisé en totalité à l'état de chlorure, on en détermine le poids par différence. Pour doser directement ce métal, on dissout le chlorure condensé dans le tube de porcelaine et dans le ballon tubulé, en portant à l'ébullition de l'acide chlorhydrique étendu d'eau et faisant passer les vapeurs à travers l'appareil convenablement incliné. (M. DEVILLE.)

4° SÉPARATION PAR L'HYPOSULFITE DE SOUDE. — Sous l'influence de la chaleur, l'hyposulfite de soude en excès précipite complètement l'alumine (183, 3°), mais retient tout le fer en dissolution à l'état d'hyposulfite double. Quand on verse de l'hyposulfite dans un sel de sesquioxyde de fer (sulfate ou chlorure), la liqueur prend d'abord une coloration violette très-intense, mais qui disparaît entièrement en quelques instants; le fer, alors ramené au minimum, se trouve dans une solution qui se prête parfaitement à toutes les opérations analytiques. On peut établir sur ces réactions une méthode rigoureuse, simple et expéditive pour séparer le fer d'avec l'alumine. Voici comment on opère :

L'alumine et l'oxyde de fer étant dissous dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique, on sature, s'il est nécessaire, la presque totalité de l'acide libre avec du carbonate de soude, et l'on ajoute une quantité d'eau suffisante pour que la liqueur ne contienne pas plus de 1 décigramme des deux oxydes par 50 centimètres cubes. A cette solution, qui doit être froide, on ajoute un léger excès d'hyposulfite de soude, on attend qu'elle se soit complètement décolorée (1), puis on chauffe la liqueur et on la maintient en ébullition jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus aucune odeur d'acide sulfureux. La séparation est alors complète, toute l'alumine est précipitée avec le soufre devenu libre, tandis que le fer est en totalité dans la solution incolore.

(1) Ces précautions sont nécessaires; il faut éviter de verser l'hyposulfite de soude dans une liqueur chaude, car l'alumine commençant alors à se séparer avant que tout le fer soit ramené au minimum, peut en entraîner une petite quantité. Si l'on avait un motif particulier pour opérer immédiatement dans une liqueur chaude, il faudrait ajouter préalablement un peu d'acide sulfureux pour amener le fer à l'état de protoxyde.

On recueille le précipité et on le lave à l'eau bouillante. Ce lavage est très-rapide, et n'exige que peu de liquide. Quand il est terminé, on dessèche le filtre et son contenu, puis on chasse le soufre par la calcination, on incinère le filtre, et après le refroidissement on pèse. L'alumine ainsi séparée du fer est toujours parfaitement blanche.

Le dosage du fer ne présente pas de difficulté. On évapore la liqueur réunie aux eaux de lavage, et quand elle est réduite à un petit volume, on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès. On chauffe de nouveau et on projette à plusieurs reprises un peu de chlorate de potasse dans le mélange. Quand le soufre est devenu d'un beau jaune et qu'il commence à s'agglomérer, on étend avec de l'eau, on filtre, et, après lavage, on précipite le fer à l'état de sesquioxyde au moyen de l'ammoniaque. (G. CHANCEL.)

186. Alumine et Zinc.

Cette séparation s'effectue :

1° Par le carbonate de soude et le cyanure de potassium, comme celle de l'alumine d'avec le nickel et le cobalt (184, 1°);

2° Par le procédé général qui sert à séparer le zinc d'avec les métaux du troisième groupe (174);

3° Par le sulfure de sodium dans la solution additionnée d'acide tartrique (voy. plus bas, 188);

4° Par le carbonate de baryte; on procède comme pour la séparation du fer d'avec le nickel et le cobalt (167, 1°).

187. Alumine et Manganèse.

On sépare ces deux métaux :

1° Par le carbonate de baryte, en opérant comme pour séparer le fer d'avec le nickel et le cobalt (167, 1°);

2° Par le sulfure de sodium en présence d'un grand excès d'acide tartrique (188);

3° Par les procédés de M. Gibbs et de M. Schiel décrits plus haut pour la séparation du manganèse d'avec le nickel (176);

4° Par l'hyposulfite de soude. On ajoute à la solution étendue un excès d'hyposulfite de soude, et l'on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus aucune odeur d'acide sulfureux. Le précipité contient l'alumine mélangée avec du soufre; on le traite comme il a été dit précédemment pour séparer l'alumine d'avec le fer (185, 4°). La solution réunie aux eaux de lavage contient tout le manganèse; après l'avoir concentrée par la chaleur, on la précipite par le carbonate de soude (175, 1°). Ce procédé est très-exact; l'alumine ainsi séparée est toujours tout à fait pure, d'un très-beau blanc. (G. CHANCEL.)

188. Alumine et tous les métaux du troisième groupe.

On mélange la solution avec de l'acide tartrique, puis avec de la potasse caustique pure en quantité suffisante pour que la liqueur redevienne limpide. On ajoute alors du sulfure de sodium jusqu'à ce que ce réactif ne détermine plus de précipité, et on abandonne au repos. Quand la coloration brune ou verdâtre de la liqueur a disparu, on décante et on lave le précipité d'abord par décantation, puis sur le filtre avec de l'eau additionnée de sulfure de sodium.

La liqueur réunie aux eaux de lavage contient l'alumine et l'oxyde de chrome. On la mélange avec du nitrate de potasse, on l'évapore à siccité et on fait fondre le résidu. Par

là l'oxyde de chrome est transformé en acide chromique que l'on sépare d'avec l'alumine par le procédé décrit plus bas (194, 2°).

Le précipité contient, à l'état de sulfures, tous les autres métaux du troisième groupe, que l'on sépare d'après les méthodes précédemment exposées.

CHROME

Cr = 26,25.

189. Beaucoup de sels de chrome sont solubles dans l'eau; les sels insolubles et l'hydrate de chrome se dissolvent dans l'acide chlorhydrique. Les combinaisons du chrome qui ont été calcinées ne sont pas attaquées par les acides forts; pour les dissoudre, elles doivent être fondues avec du carbonate de soude (48); certaines combinaisons naturelles, telles que le fer chromé, exigent même un traitement tout spécial (193).

DOSAGE

190. Pour doser le chrome, on le précipite à l'état d'hydrate que l'on transforme en oxyde, Cr^2O^3 , par la calcination. On le précipite et on le dose également sous forme de chromate de plomb. La calcination directe peut être appliquée à l'analyse de toutes les combinaisons du chrome avec des substances volatiles, telles que le chromate de mercure et les sels formés par l'oxyde de chrome et les acides organiques ou les oxacides volatils. Le résidu de la calcination est de l'oxyde de chrome, Cr^2O^3 .

Les procédés de dosage décrits ci-après ne conviennent pas quand l'oxyde de chrome est uni aux acides phosphorique, borique, silicique, etc.; ces combinaisons doivent être analysées d'après les méthodes qui seront exposées quand il sera question du dosage de ces acides.

1° Précipitation de l'hydrate de chrome par l'ammoniaque. — Ce mode de dosage s'applique à tous les sels de chrome (modification verte ou violette), solubles dans l'eau, ainsi qu'aux sels insolubles dont l'acide est éliminé par l'acide chlorhydrique. On ajoute un très-léger excès d'ammoniaque à la solution chaude, qui ne doit pas être trop concentrée, et l'on maintient ce mélange pendant une demi-heure à une température voisine de l'ébullition. La précipitation n'est complète que lorsque la liqueur est tout à fait incolore, elle retient une quantité sensible d'oxyde de chrome aussi longtemps que sa teinte est rougeâtre. Le précipité recueilli sur un filtre est lavé à l'eau bouillante, desséché d'une manière complète, puis calciné et pesé. Il faut avoir soin de faire cette calcination dans un creuset de platine muni de son couvercle et d'élever graduellement la température, car au moment de la transformation de la modification soluble en modification insoluble il se produit une incandescence accompagnée d'une décrépitation qui pourrait facilement occasionner des pertes. Les résultats fournis par ce mode de dosage sont très-exacts.

2° Dosage du chrome à l'état de chromate. — Certaines séparations nécessitent la transformation préalable de l'oxyde de chrome qui existe dans une combinaison, en chromate de potasse; elle s'effectue comme il suit. La combinaison réduite en poudre impalpable est fondue, dans un creuset de platine, avec un mélange formé de parties égales

de nitrate et de carbonate de potasse ; ce mélange n'attaque pas le platine. Cette opération doit être faite dans un creuset assez grand à cause du boursoufflement de la matière ; il faut chauffer avec ménagement et élever graduellement la température jusqu'à ce que la masse soit parfaitement liquéfiée et en fusion tranquille. Après le refroidissement, la masse fondue est reprise par l'eau bouillante et soumise ensuite au traitement qui sera décrit pour le dosage de l'acide chromique.

SÉPARATIONS

191. **Chrome, Nickel, Cobalt, Zinc et Manganèse.**

La séparation peut s'effectuer :

1° Par la transformation de l'oxyde de chrome en chromate alcalin (190, 2°) ;

2° Par le carbonate de baryte, d'après les procédés décrits pour la séparation du sesquioxyde de fer d'avec les mêmes métaux (167, 1°) ;

3° Par le sulfure de sodium et l'acide tartrique en opérant comme pour séparer l'alumine des autres métaux du troisième groupe (188).

192. **Chrome et Fer.**

1° La solution limpide, mélangée avec de l'acide tartrique et de la potasse caustique pure, est traitée par le sulfure de sodium en excès et abandonnée au repos. Le précipité de protosulfure de fer doit être lavé avec de l'eau additionnée de sulfure de sodium d'abord par décantation, puis sur le filtre. Ces lavages doivent être très-complets. On redissout ensuite le sulfure de fer encore humide dans l'acide chlor-

hydrique; on oxyde le fer par l'acide nitrique et on le précipite par l'ammoniaque (165, 1°). La liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage contient tout l'oxyde de chrome; on la mélange avec du nitrate de potasse, on l'évapore à siccité et on fait fondre le résidu dans un creuset de platine pour convertir le chrome en chromate de potasse (190, 2°).

2° A la solution étendue et aussi neutre que possible, on ajoute un excès d'hyposulfite de soude et on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux. Par là, on précipite tout le chrome avec le soufre provenant de la décomposition de l'acide hyposulfureux, tandis que le fer reste en totalité dans la liqueur incolore. La solution et le précipité sont isolés par le filtre et soumis au traitement déjà décrit (185, 4°), pour la séparation du fer d'avec l'alumine. Ce procédé de séparation est exact et très-expéditif. (G. CHANCEL.)

193. *Analyse du fer chromé.* — 1° Le fer chromé n'est pas attaqué par les acides forts; pour dissoudre ce minéral, il faut le réduire, par lévigation, en poudre impalpable et le fondre dans un creuset de platine avec un mélange formé de parties égales de nitrate et de carbonate de potasse. La matière doit être maintenue longtemps en fusion à une température aussi élevée que possible, afin qu'une portion notable de fer chromé soit décomposée. Après le refroidissement on traite la masse fondue par l'eau bouillante pour dissoudre tout le chromate de potasse qui a pris naissance, et on filtre. Le résidu lavé est de l'oxyde de fer, presque toujours mélangé avec une certaine quantité de fer chromé non désagrégé; on le soumet à l'action de l'acide chlorhydrique et on filtre la solution de chlorure de fer. Le fer

chromé ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique ; on en détermine le poids, que l'on retranche de la quantité totale de matière employée.

Le fer chromé peut être complètement désagrégé par la fusion avec du bisulfate de potasse dans un creuset de platine, mais ce procédé n'a aucun avantage sur celui qui vient d'être décrit.

2° Le minéral porphyrisé et réduit par lévigation en poudre impalpable (34) est chauffé au rouge blanc dans un courant d'hydrogène. L'opération s'exécute comme pour le traitement d'un mélange d'oxyde de fer et d'alumine (185, 2°, fig. 64). Après une heure de calcination tout le fer est réduit à l'état métallique. On laisse refroidir dans l'hydrogène, puis on fait digérer la matière pendant vingt-quatre heures avec de l'acide nitrique très-étendu. On obtient ainsi une solution contenant le fer, la chaux et la magnésie, et un résidu formé d'oxyde de chrome, d'alumine et de silice. (M. RIVOT.)

194. Chrome et alumine.

1° Cette séparation est souvent effectuée par la potasse caustique ajoutée en excès suffisant pour redissoudre le précipité qui s'est d'abord formé. On fait bouillir la liqueur jusqu'à ce qu'elle soit complètement décolorée ; l'oxyde de chrome qui s'était redissous à froid, à la faveur de l'excès de potasse, est alors précipité, à l'exception d'une petite quantité qui a été transformée en chromate. On recueille sur un filtre le précipité d'hydrate de chrome et on le lave avec soin à l'eau bouillante. L'oxyde de chrome séparé de cette manière peut être obtenu exempt de potasse, mais il retient toujours une certaine quantité d'alumine. Pour arriver à

une séparation complète, il est nécessaire de redissoudre le précipité bien lavé et encore humide dans l'acide chlorhydrique et de précipiter de nouveau l'oxyde de chrome par l'ébullition en présence d'un excès de potasse. Ce traitement doit être recommencé plusieurs fois, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de traces d'alumine dans la liqueur alcaline; on détermine alors l'oxyde de chrome (190, 1°). Pour doser l'alumine, on sursature la liqueur par l'acide chlorhydrique et on la précipite par le carbonate ou le sulfhydrate d'ammoniaque. Ce mode de séparation exige beaucoup de temps; le procédé suivant doit être préféré.

2° On précipite les deux oxydes par l'ammoniaque et on les fond dans un creuset de platine avec 2 parties de nitrate et 4 de carbonate de potasse (48). Après le refroidissement on met le creuset dans une capsule de porcelaine, on ajoute de l'eau et on fait bouillir. On retire ensuite le creuset, on enlève avec soin la matière adhérente et on ajoute au liquide une assez grande quantité de chlorate de potasse et un léger excès d'acide chlorhydrique. Ce mélange est réduit en consistance sirupeuse. Pendant l'évaporation il faut ajouter encore du chlorate de potasse pour expulser l'acide chlorhydrique libre. On éteint ensuite avec de l'eau et on précipite l'alumine par l'ammoniaque ou par le carbonate d'ammoniaque (183, 1°); elle est entièrement exempte d'oxyde de chrome. Pour doser le chrome transformé en chromate de potasse, on soumet la liqueur filtrée au traitement qui sera décrit au dosage de l'acide chromique.

L'évaporation du liquide en présence de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse est nécessaire pour empêcher la réduction d'une portion de l'acide chromique par l'acide nitreux que contient la solution. (M. DEXTER.)

195. Chrome et métaux du troisième groupe.

Le procédé général pour séparer l'oxyde de chrome des autres métaux du même groupe, l'alumine exceptée, consiste à le transformer en chromate de potasse. On fond le mélange de tous ces oxydes avec du nitrate et du carbonate de potasse en opérant comme pour l'analyse du fer chromé (193) ou pour la séparation de l'alumine d'avec le chrome (194, 2°). Après le refroidissement on verse sur la matière fondue de l'eau et une petite quantité d'alcool et on chauffe pendant plusieurs heures. On sépare ensuite à l'aide du filtre le résidu insoluble formé par les oxydes de nickel, de cobalt, de fer, de zinc et de manganèse. Le chrome est contenu en totalité dans la liqueur filtrée. L'addition de l'alcool est nécessaire pour précipiter le manganèse, dont une partie a été transformée en permanganate de potasse.

Analyse d'un mélange contenant tous les métaux du troisième groupe.

196. La solution doit être assez étendue et contenir tout le fer au maximum d'oxydation; si elle est très-acide, on neutralise par le carbonate de soude la majeure partie de l'acide libre. On verse cette solution dans un ballon, on ajoute un excès de carbonate de baryte récemment précipité et en suspension dans l'eau, et on laisse digérer pendant assez longtemps à la température ordinaire, en ayant soin de remuer fréquemment le mélange. La précipitation de l'oxyde de chrome est la plus lente. Quand elle est complète, on décante le liquide, on agite le précipité avec de l'eau froide et on le lave, d'abord par décantation, puis sur le filtre. Par ce traitement on a séparé complètement le fer,

le chrome et l'alumine des autres métaux qui se trouvent dans la liqueur filtrée. Le tableau suivant résume les effets du carbonate de baryte :

ACTION DU CARBONATE DE BARYTE

sur une solution contenant tous les métaux du troisième groupe.

a. PRÉCIPITÉ	b. SOLUTION
Sesquioxyde de fer... Fe_2O_3	Oxyde de nickel..... NiO
Oxyde de chrome.... Cr_2O_3	— de cobalt..... CoO
Alumine..... Al_2O_3	— de zinc..... ZnO
Traces de cobalt.....	— de manganèse... MnO
Carbonate de baryte en excès.	Sel de baryte.

On traite séparément le précipité *a* et la solution *b*.

a. Analyse du précipité. — On le dissout dans l'acide chlorhydrique, on chauffe la solution, on ajoute de l'acide sulfurique en quantité suffisante pour séparer toute la baryte, et on filtre. La liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage, préalablement neutralisée aussi exactement que possible avec du carbonate de soude, est mélangée avec un excès d'hyposulfite de soude, puis chauffée à l'ébullition jusqu'à ce qu'elle ne développe plus aucune odeur d'acide sulfureux. On précipite ainsi l'alumine et l'oxyde de chrome avec le soufre devenu libre, tandis que tout le fer reste en dissolution dans la liqueur incolore. On recueille le précipité sur un filtre, et, après l'avoir bien lavé à l'eau bouillante pour enlever tout le fer, on le fait digérer dans l'entonnoir avec du sulfhydrate d'ammoniaque qui dissout le soufre; on lave de nouveau, puis on dessèche parfaitement le précipité, et on le fond dans un creuset de platine avec 2 parties de nitrate et 4 de carbonate de potasse. La matière fondue

est ensuite soumise au traitement décrit ci-dessus (194, 2°) pour séparer l'alumine du chromate de potasse. Pour doser le fer, on traite la solution comme il a été dit (185, 4°) pour la séparation de ce métal d'avec l'alumine. (G. CHANCEL.)

b. Analyse de la solution. — On élimine la baryte par l'acide sulfurique et on précipite dans la liqueur filtrée chaude tous les métaux par le carbonate de soude. Le précipité est recueilli sur un filtre, puis lavé, desséché et calciné. On le met ensuite dans une nacelle de porcelaine ou de platine et on le chauffe dans un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'eau. (Voy. p. 281, fig. 64, la disposition de l'appareil.) On laisse refroidir sans interrompre le courant d'hydrogène sulfuré, puis on fait digérer le mélange des sulfures pendant plusieurs heures, et à froid, avec de l'acide chlorhydrique très-étendu. Les sulfures de zinc et de manganèse se dissolvent complètement; on les sépare par le filtre du résidu insoluble formé par les sulfures de nickel et de cobalt. Pour séparer le nickel d'avec le cobalt, il faut dissoudre dans l'eau régale le mélange des sulfures et traiter la solution d'après l'un des procédés qui ont été précédemment décrits (164).

La liqueur contenant le zinc et le manganèse doit être mélangée avec un léger excès d'acide sulfurique et évaporée presque à siccité pour chasser l'acide chlorhydrique. On étend ensuite avec de l'eau, on ajoute un excès d'acétate de baryte et de l'acide acétique, puis on sépare le zinc d'avec le manganèse par l'hydrogène sulfuré (174).

Séparation des métaux du troisième groupe d'avec les métaux du premier et du deuxième groupe.

A. — MÉTHODE GÉNÉRALE

197. Le procédé général, à l'aide duquel on sépare les métaux du troisième groupe d'avec tous les métaux des deux premiers groupes, consiste à faire passer jusqu'à refus et très-lentement un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution acidifiée par un acide minéral (acide chlorhydrique ou nitrique). La séparation est effectuée quand la liqueur ne précipite plus et qu'elle exhale une forte odeur d'hydrogène sulfuré. On recueille alors, en une seule fois, le précipité sur un filtre et on le lave immédiatement et sans interruption avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. Il est utile, pendant la filtration, de couvrir l'entonnoir avec une plaque de verre. Ces précautions sont surtout nécessaires en présence du cuivre dont le sulfure s'oxyde avec une extrême rapidité et passe facilement dans les eaux de lavage. La solution filtrée contient tous les métaux du troisième groupe; on les sépare d'après les procédés décrits plus haut. Le précipité formé par les sulfures des métaux des deux premiers groupes est soumis au traitement indiqué pour la séparation des métaux du premier groupe d'avec ceux du deuxième (135 et suiv.).

Ce mode de séparation, quoique très-simple, exige dans plusieurs cas une extrême attention. Il faut se rappeler que le sulfure de cuivre se dissout en petite quantité dans le sulfhydrate d'ammoniaque. On évite cet inconvénient

par l'emploi du sulfure de sodium; cependant on ne peut en faire usage qu'autant que la solution ne contient pas de mercure dont les sulfures se dissolvent dans ce réactif. Quand la solution contient de l'étain au minimum, il est nécessaire d'ajouter au sulfure alcalin une quantité de soufre en poudre suffisante pour transformer le protosulfure en bisulfure.

La présence des métaux du troisième groupe rend en général la précipitation par l'hydrogène sulfuré très-difficile, car le zinc et même le nickel et le cobalt sont aisément précipités avec les métaux des deux premiers groupes, quand la solution ne contient pas, à l'état de liberté, une quantité notable d'un acide minéral. La séparation du cuivre d'avec le zinc, par exemple, ne s'effectue complètement que dans une liqueur renfermant le quart de son volume d'acide chlorhydrique de 1,43 de densité. Il convient toujours, dans ce cas, de rechercher la présence du zinc dans le précipité des métaux du deuxième groupe. Le zinc est toujours précipité en présence de l'acide arsénique, quel que soit d'ailleurs l'état de la liqueur; il se fait alors une combinaison insoluble de sulfure de zinc et de persulfure d'arsenic, ZnS, AsS^6 . Il faut, avant de traiter une telle solution par l'hydrogène sulfuré, transformer au moyen de l'acide sulfureux l'acide arsénique en acide arsénieux. Il y a lieu de noter encore que l'hydrogène sulfuré ne précipite complètement les métaux du deuxième groupe que dans une solution acidifiée suffisamment étendue.

B. — MÉTHODES SPÉCIALES

198. Il existe pour plusieurs métaux des trois premiers groupes des moyens de séparation qui doivent, dans certains

cas, être préférés au procédé général qui vient d'être décrit. Nous indiquons ci-après les plus importantes de ces méthodes spéciales.

199. Or et métaux du troisième groupe.

1° On acidifie fortement avec de l'acide chlorhydrique la solution des chlorures de ces métaux et on ajoute de l'acide oxalique pour réduire l'or à l'état métallique (80). Quand la précipitation de l'or est complète, on sépare la solution qui contient tous les autres métaux. Il est nécessaire que la liqueur contienne une assez grande quantité d'acide chlorhydrique libre pour empêcher que certains oxalates insolubles dans l'eau ne se précipitent avec l'or.

2° Si la substance à analyser est sous forme d'alliage, la séparation s'effectue très-bien par l'acide nitrique (ou chlorhydrique). On chauffe l'alliage avec de l'acide nitrique étendu, l'or n'est pas attaqué tandis que tous les autres métaux se dissolvent. On pèse le résidu d'or et on le dissout ensuite dans l'eau régale pour s'assurer de sa pureté. (Voy. 137, 1° la séparation de l'or d'avec l'argent.)

200. Platine, Nickel, Cobalt, Fer, Zinc et Manganèse.

On précipite le platine par le chlorhydrate d'ammoniaque ou le chlorure de potassium et on lave le précipité avec de l'alcool (83 et 84).

201. Étain et métaux du troisième groupe.

On divise l'alliage en petits fragments et on le traite par l'acide nitrique (88, 1°). Tout l'étain est transformé en acide stannique, on le sépare de la solution qui contient tous les autres métaux.

Pour que la séparation soit rigoureuse, il importe que l'acide nitrique ne contienne pas de traces d'acide chlorhydrique.

202. Antimoine et métaux du troisième groupe.

L'alliage est traité par l'acide nitrique, et le résidu séparé par le filtre est transformé par la calcination en oxyde d'antimoine, SbO^3 . Les résultats ne peuvent être qu'approchés, car une faible quantité d'antimoine se dissout dans l'acide nitrique.

203. Arsenic et métaux du troisième groupe.

On dissout la substance dans l'acide chlorhydrique (ou nitrique) et on transforme l'arsenic en acide arsénique (95, 2°). La solution étendue d'eau est mélangée avec une assez grande quantité d'acide tartrique, puis avec un excès d'ammoniaque. L'acide tartrique est en quantité suffisante quand la liqueur n'est plus troublée par l'addition de l'ammoniaque. On ajoute alors un léger excès d'une solution limpide de sulfate de magnésie préalablement mélangée avec de l'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque, et on abandonne le tout au repos pendant quelques heures. Quand le précipité est bien rassemblé, on le recueille dans un filtre et on le lave avec de l'ammoniaque faible. Ce précipité est de l'arséniate ammoniaco-magnésien ; comme il pourrait encore être mélangé avec une petite quantité d'alumine, il est bon de le redissoudre dans l'acide chlorhydrique, d'ajouter un peu d'acide tartrique et de précipiter de nouveau par l'ammoniaque. On soumet ensuite le précipité au traitement qui a été décrit pour le dosage de l'arsenic.

La liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage contient tous

les métaux du troisième groupe. Le nickel, le cobalt, le zinc, le fer et le manganèse sont précipités par le sulfure de sodium (192). Il faut ensuite ajouter à la solution assez de carbonate de soude pour décomposer tout le chlorhydrate d'ammoniaque, puis la mélanger avec du nitrate de potasse et l'évaporer à siccité.

Le résidu sec est placé dans une capsule de platine et incinéré très-complètement au fourneau à moufle. Il ne reste plus qu'à effectuer la séparation de l'alumine d'avec l'oxyde de chrome (194).

204. **Arsenic et fer.**

On chauffe la matière dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré. (Voy. p. 255, fig. 62, la disposition de l'appareil; il suffit de remplacer le zinc du flacon A par du sulfure de fer et d'ajouter de l'acide chlorhydrique.) Les deux métaux se transforment complètement en sulfures, celui d'arsenic se volatilise et le sulfure de fer reste seul pour résidu.

(ÉBELMEN.)

205. **Étain, Antimoine, Arsenic, Nickel et Cobalt.**

On chauffe le mélange des sulfures dans un courant de chlore en opérant d'après le procédé déjà décrit (148).

206. **Argent et métaux du troisième groupe.**

Le procédé le plus exact et aussi le plus simple pour séparer l'argent d'avec tous les métaux des troisième, quatrième et cinquième groupes, consiste à précipiter ce métal à l'état de chlorure par l'acide chlorhydrique (106, 1°). La liqueur doit être préalablement mélangée avec de l'acide nitrique pour faciliter la précipitation du chlorure. Il faut aussi que

la solution soit assez étendue et ne contienne pas un trop grand excès d'acide chlorhydrique; sans ces précautions une très-petite quantité d'argent resterait en dissolution. Dans ces circonstances, le chlorure d'argent précipité doit être recueilli et lavé sur un filtre, car les lavages par décantation auraient l'inconvénient de donner une trop grande quantité de liquide,

207. Mercure et métaux du troisième groupe.

Le mercure étant facilement volatilisé par la calcination, on peut mettre cette propriété à profit pour le séparer d'avec les métaux des trois derniers groupes. Ce procédé s'applique non-seulement aux alliages, mais aussi aux mélanges des oxydes, des sulfures ou des chlorures. La calcination peut être faite dans un creuset, on détermine alors le mercure par différence. Pour doser directement ce métal, on fait usage d'un appareil à l'aide duquel le mercure volatilisé soit complètement condensé. (Voy. fig. 54, p. 176.)

Quand le mercure est au minimum d'oxydation, on peut effectuer la séparation en précipitant la solution par l'acide chlorhydrique.

208. Cuivre et Zinc (laiton).

1° Cette séparation peut être effectuée par l'hydrogène sulfuré, pourvu que la solution contienne environ le quart de son volume d'acide chlorhydrique de 1,13 de densité, sans quoi une quantité notable de zinc serait également précipitée. Après avoir déterminé le poids de l'oxyde de cuivre, il faut toujours examiner s'il ne contient pas de zinc. Dans ce but, on le réduit par l'hydrogène dans un creuset de porcelaine à l'aide de l'appareil décrit au dosage du cobalt (fig. 60,

p. 238). Quand la réduction est terminée, on laisse refroidir dans l'hydrogène, on fait digérer à chaud le résidu avec de l'acide chlorhydrique très-étendu, et on filtre. La liqueur filtrée doit être traitée par l'hydrogène sulfuré pour séparer le peu de cuivre qu'elle pourrait contenir, puis par le carbonate de soude pour précipiter le zinc.

2° MÉTHODE DE M. HAUTEFEUILLE. — Cette méthode, aussi sûre qu'expéditive, permet de séparer et de doser rigoureusement le cuivre et le zinc dans toutes les substances qui contiennent ces métaux, et convient particulièrement pour l'analyse des laitons, des monnaies, des battitures, des bronzes, du cuivre natif du Chili, des métaux blancs, etc. Elle se compose des opérations suivantes :

a. On pèse exactement 3 grammes de l'alliage et on l'attaque par l'acide nitrique de 1,18 de densité (22°B.). Si la substance contient de l'antimoine, de l'étain, du soufre, de la silice, on sépare par le filtre le résidu insoluble et on l'examine à parti.

b. On ajoute à la solution de l'ammoniaque en excès; par là, le plomb et le fer se précipitent et entraînent l'arsenic quand la substance en contient. Si la liqueur est arsenicale, mais ne renferme ni plomb ni fer, il faut ajouter une quantité connue de plomb qui entrainera tout l'arsenic; l'excès du poids du précipité sur le poids calculé de l'oxyde de plomb fait connaître la quantité d'acide arsénique et par suite celle de l'arsenic. Le plomb convient particulièrement pour cet objet; car on peut, avec de l'acide sulfurique, décomposer immédiatement l'arséniate de plomb, mettre l'acide arsénique en liberté et en constater les propriétés par un sel d'argent, sans passer par le sulfure.

c. La liqueur ammoniacale filtrée est réduite à un petit volume par évaporation, puis mélangée avec un excès d'acide acétique; on y introduit ensuite une lame de plomb pur, et on la maintient jusqu'à la décoloration à une température voisine de l'ébullition. Tout le cuivre est alors précipité à l'état métallique; mais si la liqueur était étendue, on obtiendrait un mélange de cuivre et de protoxyde orangé. Dans ce cas, il faut laisser réduire, et le cuivre se trouve finalement en belles lames métalliques que l'on recueille comme il sera dit ci-après.

d. On décante la liqueur incolore dans une autre capsule, on verse de l'eau sur le résidu, on la décante à part et on la remplace par de nouvelle eau. On filtre ensuite chacune de ces liqueurs en ayant soin de les recueillir séparément, puis on réunit tout le cuivre sur le filtre, on achève de le laver et on le laisse sécher.

Cette manière d'opérer a pour but de séparer, aussi rapidement que possible, le métal très-divisé de la liqueur acide, qui sans cela prendrait bientôt au contact de l'air une teinte verdâtre par suite de l'oxydation d'une petite quantité de cuivre.

e. A la première liqueur filtrée on ajoute 20 à 25 grammes d'acide sulfurique étendu pour précipiter le plomb qui s'est dissous à la place du cuivre. Après avoir décanté le liquide, on lave le précipité, toujours par décantation, avec la seconde, puis avec la troisième eau provenant de l'opération précédente. Enfin, on achève sur un filtre le lavage du sulfate de plomb, que l'on jette ensuite.

f. Toutes ces eaux, réunies dans une capsule, contiennent encore des traces de plomb et de cuivre. Comme la liqueur est très-acide, on peut précipiter ces métaux par quelques

gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque; on recueille sur un filtre ce précipité de sulfures, et l'on détermine la quantité de cuivre qu'il contient (123, 1°).

g. La liqueur, concentrée par l'évaporation, ne contient plus que le zinc mêlé à une grande quantité de sels ammoniacaux. Après l'avoir neutralisé par l'ammoniaque, on précipite le zinc par un léger excès de sulfhydrate d'ammoniaque.

Pour transformer en oxyde ce précipité de sulfure de zinc, on le dessèche, puis on l'attaque dans un creuset de porcelaine avec quelques gouttes d'acide nitrique. On évapore avec précaution et on calcine ensuite au rouge blanc, en ayant soin d'incliner le creuset pour favoriser l'accès de l'air; on détruit la petite quantité de sulfate de zinc qui a pu se former en introduisant dans le creuset un peu de carbonate d'ammoniaque et calcinant de nouveau. Le résidu est alors de l'oxyde de zinc pur, que l'on pèse après le refroidissement; ce poids sert à calculer celui du zinc métallique ($ZnO \times 0,8037 = Zn$).

La précipitation du zinc par le sulfhydrate d'ammoniaque permet d'éviter l'évaporation à siccité et la calcination fort longue pour l'élimination des sels ammoniacaux qu'exigerait l'emploi du carbonate de soude; d'ailleurs, le lavage du sulfure de zinc est bien plus certain et bien plus rapide que celui du carbonate.

h. Le cuivre obtenu dans l'opération *d* étant desséché, on le met dans une nacelle de porcelaine tarée que l'on introduit dans un tube horizontal dans lequel on fait passer un courant d'hydrogène: on chauffe pendant quelque temps au rouge naissant, puis on laisse refroidir, et l'on pèse.

i. On redissout ensuite le cuivre dans l'acide nitrique,

et l'on sursature la solution par l'ammoniaque pour y rechercher les traces de plomb qu'elle peut contenir.

A l'aide de ce procédé on arrive promptement à déterminer la composition d'un alliage quelconque de cuivre et de zinc à un demi-millième près, car toutes ces opérations, dont l'exposition est assez longue, sont en réalité très-simples et d'une exécution facile.

3° PROCÉDÉ DE MM. RIVOT ET BOUQUET. — La solution des deux métaux dans l'acide nitrique ou dans l'acide chlorhydrique est étendue avec de l'eau et saturée par l'ammoniaque. On ajoute de la potasse caustique solide en léger excès et on chauffe le mélange au bain de sable jusqu'à ce que la liqueur se soit décolorée et n'exhale plus d'odeur ammoniacale. Le précipité d'oxyde de cuivre doit être lavé à l'eau bouillante (122, 1°). La liqueur alcaline contenant le zinc est acidifiée par l'acide chlorhydrique, puis précipitée par le carbonate de soude (169, 1°).

4° Les alliages de cuivre et de zinc peuvent encore être analysés comme il suit. On fait passer pendant trois quarts d'heure un courant rapide d'hydrogène sur l'alliage chauffé au rouge vif. Tout le zinc est volatilisé, le cuivre reste pour résidu. (M. BOBIERRE.)

209. Cadmium, Nickel, Zinc et Manganèse.

On ajoute du carbonate de baryte à la solution de ces métaux et on laisse digérer à froid. L'oxyde de cadmium est précipité d'une manière complète, les autres métaux restent en dissolution. On opère d'ailleurs comme s'il s'agissait de précipiter par le carbonate de baryte l'alumine ou les oxydes de fer et de chrome. (Voy. 196, la description du procédé.)

MÉTAUX DU QUATRIÈME GROUPE

(Métaux alcalino-terreux.)

Ces métaux ne sont précipités ni par l'hydrogène sulfuré ni par le sulfhydrate d'ammoniaque; ils sont précipités par les carbonates alcalins.

Baryum, strontium, calcium, magnésium.

BARYUM

Ba = 68,5

210. Beaucoup de sels de baryte sont solubles dans l'eau. L'acide chlorhydrique dissout facilement tous les composés de baryte insolubles dans l'eau, le sulfate de baryte excepté. Cette dernière combinaison doit être décomposée par la fusion avec le carbonate de soude.

DOSAGE

211. Peu de substances peuvent être séparées et dosées avec autant d'exactitude que la baryte quand on précipite cette base sous la forme de sulfate, BaO,SO^3 (1). Très-ra-

(1) Le sulfate de baryte n'est cependant pas absolument insoluble comme on l'a cru pendant longtemps. Voici la solubilité de ce sel dans les liqueurs acides que l'on rencontre le plus fréquemment dans les analyses.

1 partie de sulfate de baryte se dissout dans :

23072 parties d'acide chlorhydrique froid de 1,03 de densité;

4887 — — — — — chaud de 1,02;

9273 — — — — — nitrique de 1,02;

40800 — — — — — acétique de 1,02.

Le sulfate de baryte précipité par le chlorure de baryum, pour le

rement, dans le cas seulement où de l'acide sulfurique ne doit pas être introduit dans la solution, on précipite la baryte à l'état de carbonate, BaO,CO^2 . Le dosage sous forme de fluosilicate, $BaFl, SiFl^2$, n'est usité que pour la séparation de la baryte d'avec la strontiane.

1° Précipitation par l'acide sulfurique. — On porte la solution à l'ébullition, on la mélange avec un excès d'acide sulfurique, on chauffe de nouveau pendant quelque temps et on laisse déposer. L'acide sulfurique a été ajouté en quantité suffisante quand une goutte de cet acide versée dans la liqueur limpide n'y détermine aucun trouble. Il faut quelques précautions pour recueillir le sulfate de baryte, car le précipité, étant d'une ténuité extrême, passe facilement à travers les pores du filtre, et la liqueur filtrée est alors laiteuse. On évite cet inconvénient en opérant comme il suit. Lorsque le précipité est bien rassemblé et que la liqueur est tout à fait limpide, on décante celle-ci sur le filtre en ayant soin de ne pas remuer le précipité. Quand tout le liquide a filtré, on verse sur le précipité un peu d'eau bouillante, on l'agite et on le jette sur le filtre (1). On opère de la même manière avec le reste du précipité jusqu'à ce que les dernières traces aient été recueillies; il importe seulement de bien laisser égoutter le filtre avant de verser une nouvelle portion de liquide. Le précipité est lavé à l'eau bouillante; on reconnaît que le lavage est complet

dosage de l'acide sulfurique, retient toujours une certaine quantité de ce dernier sel qu'on ne peut enlever par le lavage. Cette quantité s'élève à 1/500 du poids du sulfate de baryte quand le lavage a été poussé aussi loin que possible. (M. S. EGLE.)

(1) Quand le papier des filtres est très-poreux, il est bon d'ajouter à l'eau une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque.

quand la liqueur filtrée n'est plus troublée par le chlorure de baryum. On dessèche alors le précipité, puis on le calcine et on incinère le filtre.

Quand le volume de la solution n'est pas considérable et que la baryte ne se trouve en présence d'aucune substance fixe, on peut doser cette base d'une manière fort simple. Il suffit d'ajouter à la solution un léger excès d'acide sulfurique, de l'évaporer à siccité dans une capsule de platine tarée, de chasser par la chaleur l'excès d'acide et de calciner le résidu.

2° Précipitation par le carbonate d'ammoniaque. — La solution barytique est mélangée avec de l'ammoniaque, puis avec un léger excès de carbonate d'ammoniaque, et abandonnée pendant quelques heures à une douce chaleur. Le précipité est alors recueilli sur un filtre, lavé avec de l'eau additionnée d'ammoniaque, puis desséché et calciné (1). Ce mode de dosage, quoique moins exact que le précédent, donne cependant de fort bons résultats; ils sont un peu faibles quand la liqueur contient beaucoup de sels ammoniacaux, car une petite quantité de carbonate de baryte reste alors en dissolution.

3° Quand la baryte est combinée à des acides organiques on peut la doser en transformant le sel en carbonate de baryte par la calcination. Le sel à analyser doit être chauffé modérément dans un creuset de platine couvert jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de matières volatiles. On enlève alors le couvercle et on chauffe au rouge en favorisant l'accès de l'air. Lorsque le résidu est tout à fait blanc, on

(1) Le carbonate de baryte ne perd pas d'acide carbonique quand il est calciné à la flamme de la lampe à alcool.

l'humecte avec une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque, on évapore à sec, on calcine de nouveau et on pèse après le refroidissement.

STRONTIUM

$$\text{Sr} = 43,7$$

212. Les sels de strontiane, insolubles dans l'eau, se dissolvent, à l'exception du sulfate, dans l'acide chlorhydrique étendu. Le sulfate de strontiane doit être décomposé par la fusion avec du carbonate de soude.

DOSAGE

213. On précipite et on dose la strontiane à l'état de sulfate, SrO, SO^3 , et de carbonate, SrO, CO^2 . Le dosage de la strontiane à l'état de sulfate est moins exact que celui de la baryte, le sulfate de strontiane n'étant pas tout à fait insoluble dans l'eau (1). Mais la précipitation par l'acide sulfurique est complète quand la solution contient une suffisante quantité d'alcool. Lorsque la strontiane est en

(1) Le sulfate de strontiane, provenant de la précipitation du chlorure de strontium par un léger excès d'acide sulfurique, se dissout dans 11000 à 12000 fois son poids de liquide. Cette solubilité est bien plus considérable quand les liqueurs contiennent une quantité notable d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique, ou même d'acide acétique, libres.

Ainsi, 1 partie de sulfate de strontiane, se dissout : dans 432 parties d'un liquide contenant 4,8 pour 100 d'acide sulfurique; dans 474 parties d'acide chlorhydrique faible, de 8,5 pour 100; dans 7843 parties d'acide acétique à 15,6 pour 100. (M. FRESSENIUS.)

présence de substances insolubles dans l'alcool, le dosage sous forme de carbonate doit être préféré.

Les combinaisons de la strontiane avec les acides organiques peuvent être transformées en carbonate de strontiane par la calcination directe et être analysées de cette manière; on opère comme pour les sels de baryte (211, 3°). Lorsque la solution de strontiane ne contient aucune autre substance fixe, on peut doser cette base à l'état de sulfate en mélangeant la liqueur avec un excès d'acide sulfurique et l'évaporant à siccité dans une capsule de platine tarée. On élimine par la chaleur l'excès d'acide et on calcine le résidu.

1° Précipitation par l'acide sulfurique. — La solution de strontiane ne doit pas être trop étendue. On la mélange avec un très-léger excès d'acide sulfurique faible, on ajoute au liquide au moins un volume égal d'alcool et on abandonne au repos pendant quelques heures. Le précipité est ensuite recueilli sur un filtre et lavé avec un mélange d'eau et d'alcool. Il faut que la solution soit très-concentrée, lorsque la précipitation du sulfate de strontiane doit être effectuée sans addition d'alcool. Dans ce cas on laisse déposer pendant vingt-quatre heures avant de filtrer. Le précipité doit être lavé à l'eau froide jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne soit plus acide et ne laisse pas de résidu notable par l'évaporation. Il faut que le sulfate de strontiane soit parfaitement sec avant d'être soumis à la calcination, il doit aussi être enlevé du filtre aussi complètement que possible pour que l'incinération n'occasionne pas de perte.

2° Précipitation par le carbonate d'ammoniaque. — La solution de strontiane est mélangée avec de l'ammoniaque, puis précipitée par le carbonate d'ammoniaque. On

opère comme pour le dosage de la baryte (211, 2°). Les résultats sont très-exacts.

SÉPARATION

214. Strontiane et Baryte.

1° On mélange la solution neutre ou faiblement acide des deux bases avec un excès d'acide fluosilicique, on ajoute un volume d'alcool à peu près égal à celui du liquide et on laisse déposer pendant douze heures. Le précipité cristallin de fluosilicate de baryte ne se forme qu'à la longue. Il doit être recueilli sur un filtre pesé, et lavé avec un mélange de volumes égaux d'eau et d'alcool; on suspend les lavages aussitôt que la liqueur filtrée n'a plus la moindre réaction acide. On dessèche ensuite complètement le précipité à 100° et on le pèse. Dans la liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage on dose la strontiane à l'état de sulfate (213, 1°). Ce mode de séparation donne des résultats satisfaisants. (BERZELIUS.)

2° Le chromate de baryte, étant insoluble dans l'eau, peut être séparé d'avec celui de strontiane, qui se dissout dans une suffisante quantité de liquide. On ajoute à la solution, qui doit être tout à fait neutre et étendue avec beaucoup d'eau, un excès de chromate neutre de potasse pur et surtout entièrement exempt de sulfate de potasse. On détermine le poids du chromate de baryte précipité après l'avoir lavé, desséché et calciné. Dans la liqueur filtrée la strontiane peut être précipitée par le carbonate d'ammoniaque. Ce procédé indique un peu plus de baryte que la quantité réelle contenue dans la liqueur. (M. SMITH.)

3° On peut déterminer par une méthode indirecte les proportions relatives de strontiane et de baryte qui existent

dans un mélange ; elle consiste à peser les deux bases d'abord sous la forme de chlorures anhydres ou de carbonates, puis sous celle de sulfates. (Voy. Cinquième partie, *Calcul des analyses indirectes.*)

4^o Lorsque la strontiane et la baryte sont en présence à l'état de sulfates, on effectue leur séparation rigoureuse à l'aide du procédé suivant :

On traite le mélange, à plusieurs reprises, et à la température ordinaire, par une solution de carbonate de potasse ou de carbonate d'ammoniaque. Après une digestion suffisamment prolongée, tout le sulfate de strontiane est converti en carbonate, tandis que le sulfate de baryte n'a éprouvé aucune altération. On épuise alors la matière par l'eau, de manière à éliminer complètement l'excédant de carbonate alcalin, et on la traite ensuite par l'acide chlorhydrique, qui dissout le carbonate de strontiane et laisse le sulfate de baryte pour résidu. Il est à remarquer que, dans cette réaction, le carbonate de soude ne doit pas être substitué aux carbonates de potasse ou d'ammoniaque. (M. H. ROSE.)

CALCIUM



215. La plupart des sels de chaux insolubles dans l'eau se dissolvent dans l'acide chlorhydrique. Le fluorure de calcium doit être traité d'abord par l'acide sulfurique pour être transformé en sulfate ; ce dernier sel est ensuite décomposé par la fusion avec du carbonate de soude.

DOSAGE

216. On dose la chaux sous les formes de carbonate, CaO, CO^2 , ou de sulfate, CaO, SO^3 ; suivant les circonstances, on la précipite à l'état d'oxalate, de carbonate ou de sulfate. Le sulfate de chaux est très-sensiblement soluble dans l'eau (1), mais il est précipité d'une manière complète dans un liquide très-riche en alcool. Ce mode de dosage peut être employé quand la solution ne contient pas d'autres sels insolubles dans l'alcool. La chaux est précipitée complètement dans une solution neutre par le carbonate et par l'oxalate d'ammoniaque. C'est la précipitation sous forme d'oxalate qui permet de doser la chaux avec le plus d'exactitude. Ces deux derniers réactifs ne peuvent cependant pas être employés pour précipiter la chaux unie à l'acide phosphorique ou à d'autres acides avec lesquels elle forme des combinaisons solubles dans les liqueurs acides, mais insolubles dans l'eau. Dans ce cas, il faut modifier le procédé ou avoir recours à la précipitation par l'acide sulfurique.

Quand la chaux doit être dosée dans une solution qui ne contient aucune autre substance fixe, on peut, comme pour le dosage de la baryte et de la strontiane, évaporer à siccité

(1) La solubilité du sulfate de chaux varie avec la température. C'est à $+ 35^\circ$ qu'elle est le plus considérable; à cette température, une partie de sulfate de chaux se dissout dans 393 parties d'eau. Il faut 488 parties d'eau à 0° et 460 à 100° pour dissoudre une partie de plâtre.

(M. POGGIALE.)

Certains sels, le chlorure de sodium par exemple, augmentent considérablement la solubilité du sulfate de chaux; une partie de plâtre se dissout dans 122 parties d'eau saturée de sel marin. La solubilité est également augmentée par les acides nitrique ou chlorhydrique.

(M. ANTHON.)

le liquide mélangé avec un excès d'acide sulfurique et calciner le résidu. Pour analyser les sels de chaux à acides organiques, on les transforme en carbonate de chaux par la calcination. On opère comme pour la baryte et pour la strontiane (244, 3°). Quand l'incinération du charbon est complète, on humecte le résidu avec une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque, on évapore à sec et on calcine très-modérément de manière à ne pas décomposer le carbonate de chaux. On réitère ces opérations jusqu'à ce que le poids du résidu soit constant.

1° Précipitation par l'acide sulfurique. — La solution est mélangée avec un excès d'acide sulfurique étendu, puis avec le double de son volume d'alcool. Après douze heures de repos, le précipité est recueilli sur un filtre, lavé très-complètement avec de l'alcool, puis desséché et calciné. Les résultats sont très-exacts quand on opère dans ces conditions.

2° Précipitation par le carbonate d'ammoniaque. — On opère comme pour la précipitation de la baryte par le carbonate d'ammoniaque. Le précipité doit être calciné avec précaution et à une chaleur modérée. Les résultats sont exacts. Toutefois il importe que la solution ne contienne pas une quantité considérable de sels ammoniacaux, car ils dissolvent le carbonate de chaux d'une manière sensible.

3° Précipitation par l'oxalate d'ammoniaque. — Ce mode de dosage s'applique à tous les composés de chaux solubles dans l'eau, ainsi qu'aux sels insolubles dont l'acide est éliminé par l'acide chlorhydrique. Quand la chaux est combinée à l'acide phosphorique ou à un autre acide fixe avec lequel elle forme une combinaison insoluble dans l'eau,

elle peut encore être précipitée sous la forme d'oxalate en modifiant le procédé comme il sera dit plus bas (217).

On sursature la solution chaude par l'ammoniaque, qui ne doit y produire aucun trouble, on ajoute un excès d'oxalate d'ammoniaque, puis on ferme le vase à précipités avec une plaque de verre et on abandonne le mélange au repos dans un endroit chaud jusqu'à ce que le précipité soit complètement rassemblé, ce qui exige au moins douze heures. Pour filtrer la liqueur et recueillir l'oxalate de chaux, on opère comme avec le précipité de sulfate de baryte (214, 1°). Les précautions indiquées sont ici les mêmes et ne doivent pas être négligées, car l'oxalate de chaux passe très-facilement à travers les pores du papier et rend les liqueurs filtrées laiteuses. Il arrive quelquefois qu'une petite portion du précipité adhère avec force aux parois du vase, sans qu'il soit possible de l'enlever mécaniquement. Il faut dans ce cas dissoudre ces traces d'oxalate de chaux dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique très-étendu, verser le liquide dans un petit verre et précipiter de nouveau par l'ammoniaque. On joint ensuite cette petite quantité d'oxalate de chaux au précipité contenu dans le filtre.

Le lavage se fait à l'eau chaude et doit être continué jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne soit plus troublée par l'addition d'une solution de chlorure de calcium. Quand il est terminé, on dessèche le précipité sans le retirer de l'entonnoir, on le détache ensuite aussi complètement que possible du filtre, que l'on incinère séparément, et on le met dans un creuset de platine où on le convertit en carbonate de chaux par la calcination (1). Il ne faut chauffer que très-

(1) L'oxalate de chaux peut à la rigueur être pesé directement après dessiccation complète à 100°. Sa composition est alors, $\text{CaO}, \text{C}^2\text{O}^3 + \text{Aq}$.

faiblement au début et augmenter graduellement la chaleur, de manière cependant à ne faire rougir que le fond du creuset. On maintient cette température pendant un quart d'heure environ. La transformation de l'oxalate de chaux en carbonate est accompagnée d'un dégagement d'oxyde de carbone qui brûle avec une flamme bleue. Quand la calcination est terminée, on laisse refroidir le creuset et on le pèse. Le poids du carbonate de chaux trouvé sert à calculer celui de la chaux.

Après la pesée il faut toujours examiner si le carbonate de chaux n'a pas été en partie décomposé par une chaleur trop vive. Quand la calcination a été faite avec les précautions indiquées ci-dessus, cette décomposition n'est ordinairement pas à craindre. Le résidu doit être blanc ou à peine grisâtre et n'exercer aucune action sur les papiers réactifs quand il est humecté avec un peu d'eau. S'il possède une réaction alcaline, c'est un indice que le carbonate de chaux a été partiellement transformé en chaux vive. Il faut, dans ce cas, humecter uniformément le résidu avec quelques gouttes d'une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque pur, évaporer à sec au bain-marie ou à l'étuve et calciner très-modérément jusqu'à ce que le poids du creuset ne varie plus.

Lorsque le précipité n'est pas assez abondant pour être aisément enlevé du filtre, il est préférable de le convertir en sulfate en opérant comme il suit. On met le précipité avec le filtre dans un creuset de platine, on incinère et on calcine fortement. On dissout ensuite le résidu dans une petite quantité d'acide chlorhydrique très-étendu, on ajoute

Mais il est toujours préférable de le transformer en carbonate de chaux ou en sulfate.

un léger excès d'acide sulfurique faible, on évapore à sec d'abord à l'étuve, puis sur la lampe, et on calcine modérément; après le refroidissement on pèse. (M. FRESENIUS.)

217. Pour précipiter la chaux à l'état d'oxalate en présence de certains acides, tels que l'acide phosphorique, avec lesquels elle forme des composés insolubles dans l'eau, on opère de la manière suivante : on dissout la combinaison dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'ammoniaque peu à peu, jusqu'à ce qu'un précipité apparaisse, et on redissout celui-ci par l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique. Dans cet état la solution est mélangée d'abord avec un excès d'oxalate d'ammoniaque, puis avec de l'acétate de soude, et abandonnée au repos pour que le précipité se dépose. On recueille ce précipité et on le transforme en carbonate, comme il a été dit plus haut. En opérant ainsi, la solution ne contient plus d'acide chlorhydrique libre, car l'addition de l'oxalate d'ammoniaque et de l'acétate de soude a pour effet de remplacer cet acide par une quantité équivalente d'acide acétique ou d'acide oxalique. L'oxalate de chaux est presque complètement insoluble dans ces deux derniers acides, qui ne se trouvent d'ailleurs dans la solution qu'en très-faible quantité. (M. FRESENIUS.)

SÉPARATIONS

218. Chaux et Baryte.

1° On mélange la solution avec de l'acide chlorhydrique et on précipite la baryte par de l'acide sulfurique très-dilué (1 partie d'acide sulfurique pour 300 d'eau). On laisse déposer le sulfate de baryte et on en détermine le poids (214, 1°). Dans la liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage

préalablement concentrées, on sature l'acide libre par l'ammoniaque et on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque.

2° On précipite la baryte par l'acide fluosilicique, en opérant exactement comme pour la séparation de la strontiane d'avec la baryte (214, 1°). Dans la liqueur filtrée on dose la chaux à l'état de sulfate (216, 1°).

3° On peut aussi séparer ces deux bases en les transformant en nitrates et traitant le mélange salin par l'alcool absolu, qui ne dissout que le nitrate de chaux. On opère comme pour la séparation de la chaux d'avec la strontiane (219, 1°). Ce mode de séparation ne donne cependant que des résultats approchés.

219. Chaux et Strontiane.

1° Le procédé suivant est fondé sur l'insolubilité du nitrate de strontiane dans l'alcool absolu. On sature la solution par l'ammoniaque et on précipite les deux bases par le carbonate d'ammoniaque. Le précipité bien lavé par décantation doit être redissous dans l'acide nitrique. Il faut avoir soin de chauffer légèrement pour que la dissolution s'effectue plus facilement, et n'ajouter l'acide que par petites portions, car il importe que la liqueur n'en contienne pas un excès. Quand tout est dissous, on verse la solution dans un ballon où on l'évapore à complète siccité, puis on bouche le ballon et on laisse refroidir. On verse alors sur le mélange salin un volume à peu près double d'alcool absolu, on bouche immédiatement et on laisse digérer à la température ordinaire en ayant soin d'agiter fréquemment. On attend que le nitrate de strontiane se soit bien déposé, puis on décante le liquide sur un filtre

pesé, on verse un peu d'alcool absolu sur le précipité et on le recueille sur le filtre. Pendant la filtration il faut couvrir l'entonnoir avec une plaque de verre. Le précipité, bien lavé à l'alcool absolu, doit être desséché à 100°; de son poids on déduit celui de la strontiane. Pour doser la chaux, on ajoute au liquide filtré un excès d'acide sulfurique et on détermine le poids du sulfate de chaux précipité (216, 1°).

2° On dose les deux bases d'abord sous la forme de carbonates, puis sous celle de sulfates. On a ainsi les données nécessaires pour calculer la quantité de chacune d'elles. (Voy. Cinquième partie.)

220. **Baryte, Strontiane et Chaux.**

On précipite la baryte par l'acide fluosilicique et on détermine le poids du fluosilicate de baryte (214, 1°). Dans la liqueur filtrée on précipite ensuite la strontiane et la chaux par l'acide sulfurique (213, 1°, et 216, 1°). On pèse le mélange des deux sulfates, puis on le décompose par la fusion avec du carbonate de soude et on détermine les deux bases sous la forme de carbonates. Ces données suffisent pour calculer les proportions relatives de strontiane et de chaux qui existent dans le mélange. (Voy. Cinquième partie, *Calcul des analyses indirectes.*) On peut d'ailleurs transformer les carbonates en nitrates et séparer directement la chaux d'avec la strontiane d'après le procédé décrit ci-dessus.

MAGNÉSIUM



221. A l'exception de quelques silicates, toutes les combinaisons magnésiennes insolubles dans l'eau se dissolvent dans l'acide chlorhydrique.

On précipite la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien $2\text{MgO}, \text{NH}^4\text{O}, \text{PO}^5 + 12\text{Aq}$, et de carbonate, MgO, CO^2 ; on la dose sous les formes de pyrophosphate, $2\text{MgO}, \text{PO}^5$, de magnésie, MgO , et de sulfate, MgO, SO^3 .

DOSAGE

222. La magnésie peut être isolée et dosée par la calcination directe dans ses combinaisons avec les oxacides volatils (carbonate, nitrate) ou avec les acides organiques. On met le sel dans un creuset de platine fermé et on le chauffe lentement et graduellement, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de matières volatiles. On ouvre alors le creuset et on chauffe de nouveau en favorisant l'accès de l'air. Quand le résidu est parfaitement blanc, on laisse refroidir et on pèse.

1° **Dosage à l'état de sulfate.** — Ce mode de dosage est à employer quand la magnésie ne se trouve en présence d'aucune substance fixe. On ajoute à la solution la quantité d'acide sulfurique étendu que l'on juge nécessaire pour saturer la magnésie; un grand excès de cet acide doit être évité. On évapore à sec, au bain-marie, dans une capsule

de platine tarée. Il faut ensuite couvrir la capsule, chauffer avec précaution pour chasser l'excès d'acide sulfurique, puis calciner modérément le résidu à la flamme de la lampe à alcool, laisser refroidir un instant et peser. Il est bon, comme vérification, de verser une ou deux gouttes d'acide sulfurique sur le résidu et de le calciner de nouveau; si son poids ne varie pas, le dosage peut être considéré comme exact.

2° Dosage à l'état de pyrophosphate de magnésie. — Ce procédé de dosage fondé sur la précipitation de la magnésie sous la forme de phosphate ammoniaco-magnésien, est le plus exact et le plus fréquemment employé. Aucun réactif ne précipite la magnésie aussi bien que le phosphate de soude en présence des sels ammoniacaux. Le précipité ($2\text{MgO}, \text{NH}^3\text{O}, \text{PO}^5 + 12\text{Aq}$) forme une poudre blanche cristalline; il est insoluble dans l'eau, surtout quand elle contient de l'ammoniaque libre. Les acides, même l'acide acétique, le dissolvent avec facilité. Par la calcination il perd l'eau et l'ammoniaque, et se transforme en pyrophosphate de magnésie, $2\text{MgO}, \text{PO}^5$, sel bien défini et d'une composition toujours constante.

Pour précipiter la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, on mélange d'abord la solution avec du chlorhydrate d'ammoniaque, et on ajoute un excès d'ammoniaque. Si la liqueur se trouble, c'est un indice qu'elle ne contient pas assez de sels ammoniacaux; il faut, dans ce cas, ajouter du chlorhydrate d'ammoniaque en quantité suffisante pour faire disparaître le précipité.

On mélange alors la liqueur limpide avec un excès d'une solution de phosphate de soude, on agite fortement avec une baguette de verre sans toucher les parois du vase, puis on

recouvre le vase à précipités avec une plaque de verre et on laisse déposer pendant vingt-quatre heures à la température ambiante avant de filtrer. On enlève les dernières portions du précipité qui restent dans le vase, en les reprenant avec une petite quantité du liquide filtré. Après la filtration il faut examiner si la liqueur ne se trouble plus par l'agitation. Quand tout le précipité est recueilli, on laisse égoutter, puis on remplit le filtre avec de l'eau froide contenant le $\frac{1}{5}$ de son volume d'ammoniaque; on attend que le liquide ait complètement filtré, et on recommence ce lavage quatre ou cinq fois de la même manière. Il est terminé quand une goutte du liquide filtré, étant évaporée sur une lame de platine, n'y laisse pas un dépôt appréciable.

Le précipité, après parfaite dessiccation (1), doit être enlevé du filtre aussi exactement que possible et calciné dans un creuset de platine couvert, lentement et graduellement d'abord, mais au rouge vif, à la fin. Le filtre doit être incinéré à part. Cette incinération est assez lente; pour la rendre plus facile, on peut découper le filtre en petites bandes que l'on brûle une à une en les pressant avec un fil ou une spatule de platine contre les parois incandescentes du creuset. L'incinération est également très-rapide dans le moufle d'un fourneau de coupellation. On joint au précipité les cendres provenant du filtre, on calcine de nouveau le creuset muni de son couvercle, et après le refroidissement on pèse. Les résultats sont très-exacts quand on n'a négligé aucune des précautions indiquées. Il importe surtout que l'eau destinée à laver le précipité contienne de

(1) A la température de 100° le phosphate double d'ammoniaque et de magnésie perd 10 équivalents d'eau.

l'ammoniaque et que le lavage ne soit pas prolongé plus qu'il n'est nécessaire. (M. FRESENIUS.)

3° Précipitation par le carbonate de potasse. — Ce procédé, très-usité anciennement, est à peu près abandonné; les résultats sont moins exacts que par le dosage à l'état de pyrophosphate, et l'opération présente plus de difficultés. Il ne doit être employé que dans le cas où l'on a un motif quelconque pour ne pas introduire d'acide phosphorique dans une solution. Voici comment on opère : on verse dans la solution magnésienne un excès de carbonate de potasse et on fait bouillir longtemps le mélange dans une grande capsule de platine, en ayant soin de le remuer avec une baguette de verre pour empêcher les soubresauts. Quand la liqueur contient des sels ammoniacaux, il faut ajouter assez de carbonate de potasse pour expulser toute l'ammoniaque. L'ébullition prolongée avec le carbonate de potasse est nécessaire pour empêcher la transformation partielle du précipité en bicarbonate de magnésie qui est soluble. On laisse ensuite déposer le carbonate de magnésie, on décante le liquide sans attendre qu'il soit froid et on l'évapore rapidement à siccité. Le précipité doit être repris par l'eau bouillante, jeté sur un filtre et lavé sans interruption avec de l'eau aussi chaude que possible jusqu'à ce qu'une goutte du liquide filtré ne laisse, par l'évaporation sur une lame de platine, qu'une pellicule très-mince. On le soumet alors à la dessiccation, puis on le calcine et on le pèse. La masse saline provenant de l'évaporation du liquide décanté doit être reprise par l'eau bouillante; ordinairement il se dépose encore un peu de carbonate de magnésie qu'il faut recueillir sur un petit filtre et traiter comme le précipité principal. Après la pesée, il faut reprendre le

résidu de magnésie par l'eau et examiner s'il ne se dissout pas du carbonate de potasse, car ce sel a une grande tendance à former, avec le carbonate de magnésie, une combinaison double peu soluble dans l'eau (1). Si la magnésie contient une quantité notable de carbonate de potasse, il est nécessaire de la laver plusieurs fois à l'eau et de la peser après une nouvelle calcination.

SÉPARATIONS

223. Magnésie et Baryte.

On précipite la baryte par l'acide sulfurique (211, 1°), et dans la liqueur filtrée la magnésie par le phosphate de soude et l'ammoniaque (222, 2°).

224. Magnésie et Strontiane.

Pour séparer ces deux bases on mélange la solution avec du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque caustique et on précipite la strontiane par le carbonate d'ammoniaque (213, 2°); dans la liqueur filtrée, on précipite la magnésie par le phosphate de soude (222, 2°).

225. Magnésie et Chaux.

On mélange la solution étendue avec du chlorhydrate d'ammoniaque, puis avec un très-léger excès d'ammoniaque caustique. Si un précipité se manifeste, il faut ajouter de nouveau du chlorhydrate d'ammoniaque pour le faire disparaître. On verse alors de l'oxalate d'ammoniaque dans la liqueur limpide jusqu'à ce que ce réactif ne détermine plus

(1) Le carbonate de soude ne doit pas être substitué au carbonate de potasse, car il forme encore plus facilement avec la magnésie un carbonate double.

de précipité ; on laisse déposer douze heures dans un endroit chaud, puis on recueille le précipité d'oxalate et on le soumet au traitement indiqué précédemment (216, 3°). Les eaux de lavage doivent être recueillies à part. On les concentre par l'évaporation, avec addition d'un léger excès d'acide chlorhydrique, et on les réunit à la liqueur filtrée. La magnésie est ensuite précipitée sous la forme de phosphate ammoniaco-magnésien, d'après le procédé décrit plus haut (222, 2°). Quand la chaux et la magnésie sont unies à l'acide phosphorique, la précipitation de l'oxalate de chaux doit être effectuée en présence d'un peu d'acide acétique libre (217).

226. **Baryte, Strontiane, Chaux et Magnésie.**

La solution étant mélangée avec du chlorhydrate d'ammoniaque et un excès d'ammoniaque caustique, on précipite la baryte, la strontiane et la chaux par le carbonate d'ammoniaque. Dans la liqueur filtrée la magnésie est précipitée par le phosphate de soude (222, 2°). Le mélange des trois carbonates doit être dissous dans l'acide chlorhydrique et la solution traitée d'après le procédé décrit plus haut (220).

Séparation des métaux du quatrième groupe d'avec les métaux du premier et du deuxième groupe.

A. — MÉTHODE GÉNÉRALE

227. A l'aide de l'hydrogène sulfuré on sépare aisément tous les métaux des deux premiers groupes d'avec ceux du quatrième. Il suffit de faire passer un courant de ce gaz dans la liqueur acidifiée jusqu'à ce que la précipitation soit

complète; les métaux du quatrième groupe restent seuls dans la liqueur. On opère d'ailleurs comme s'il s'agissait de séparer les métaux des deux premiers groupes d'avec ceux du troisième (197).

B. — MÉTHODES SPÉCIALES

228. Or et terres alcalines.

On réduit l'or par l'acide oxalique et on le recueille quand il est complètement précipité (80). On opère comme pour la séparation de l'or d'avec les métaux du troisième groupe (199, 1°). Il faut que la solution contienne de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour empêcher la précipitation des oxalates.

229. Étain, Antimoine, Arsenic et terres alcalines.

Le procédé suivant est fondé sur la volatilité des chlorures d'étain, d'antimoine et d'arsenic. On met la substance à analyser dans un creuset de porcelaine et on la mélange avec 5 parties de chlorhydrate d'ammoniaque pur réduit en poudre; on couvre le creuset avec une petite capsule contenant un peu de sel ammoniac et on le chauffe modérément. Quand tout le chlorhydrate d'ammoniaque est volatilisé, on mélange le résidu avec une nouvelle quantité de ce sel et on le calcine de nouveau. On réitère plusieurs fois cette opération jusqu'à ce que le poids du résidu ne diminue plus. Il ne contient alors que les terres alcalines transformées en chlorures. La volatilisation du chlorure d'étain est celle qui exige le plus de temps, celle de l'arsenic est la plus rapide. (M. H. ROSE.)

230. Arsenic et terres alcalines.

Le procédé suivant de séparation est fondé sur la transformation de l'arsenic en arséniate alcalin. On fond la substance à analyser, dans un creuset de porcelaine, avec 3 parties de carbonate de soude et 1 partie de nitrate de potasse (1). Après le refroidissement on fait bouillir le résidu avec de l'eau, puis on sépare par le filtre les carbonates insolubles d'avec la solution d'arséniate alcalin. Dans la liqueur filtrée on dose l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien (95, 2°).

231. Argent et terres alcalines.

On précipite l'argent par l'acide chlorhydrique (106, 1°). (Voy. 206, la séparation de l'argent d'avec les métaux du troisième groupe.)

232. Mercure et terres alcalines.

On volatilise le mercure. Le procédé est le même que pour la séparation du mercure d'avec les métaux du troisième groupe (207).

Séparation des métaux du quatrième groupe d'avec ceux du troisième.**A. — MÉTHODE GÉNÉRALE**

233. Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite tous les métaux du troisième groupe et permet de les séparer complètement d'avec les terres alcalines. (Voy. *Anal. qual.*, 164)

(1) Ce procédé s'applique également pour la séparation de l'arsenic d'avec les métaux du deuxième groupe et d'avec le nickel, le cobalt, le fer, le zinc et le manganèse.

et 229, 2^e édition.) On commence par ajouter à la liqueur du chlorhydrate d'ammoniaque ou, si elle est fort acide, seulement de l'ammoniaque, et on verse ensuite un assez grand excès de sulfhydrate d'ammoniaque entièrement saturé d'hydrogène sulfuré et exempt de carbonate d'ammoniaque (1). Le précipité doit être lavé avec de l'eau contenant un peu de sulfhydrate d'ammoniaque. Il faut que ce lavage soit fait rapidement et autant que possible à l'abri du contact de l'air. Les terres alcalines se trouvent dans la liqueur filtrée; on acidifie cette solution avec de l'acide chlorhydrique, on la chauffe, et, après l'avoir débarrassée par le filtre du précipité de soufre, on la soumet au traitement indiqué plus haut (226).

B. — MÉTHODES SPÉCIALES

234. **Baryte, Strontiane et métaux du troisième groupe.**

La baryte et la strontiane peuvent être séparées par l'acide sulfurique d'avec tous les métaux du troisième groupe. Ce mode de séparation est préférable à tous les autres, surtout pour la baryte.

235. **Nickel, Cobalt, Baryte, Strontiane et Chaux.**

On calcine les chlorures de ces métaux dans un courant d'hydrogène. L'opération est la même que pour la séparation du nickel et du cobalt d'avec le manganèse (178, 3^e).

(1) La présence du chlorhydrate d'ammoniaque est nécessaire pour empêcher la précipitation de la magnésie. Si le sulfhydrate d'ammoniaque contenait du carbonate, il précipiterait la baryte, la strontiane et la chaux.

236. Nickel, Cobalt, Zinc, Baryte, Strontiane et Chaux.

On mélange la solution avec du carbonate de soude en excès, on ajoute du cyanure de potassium et on chauffe très-modérément pour redissoudre les carbonates de cobalt, de nickel et de zinc, puis on filtre. La liqueur filtrée est soumise au traitement décrit plus haut (170 à 172). Le résidu insoluble est formé des carbonates de baryte, de strontiane et de chaux; on le dissout dans l'acide chlorhydrique étendu et l'on sépare ces trois bases par la méthode ordinaire (220).

237. Nickel, Cobalt et Magnésie.

On précipite la solution par un mélange d'hypochlorite de potasse et de potasse caustique. Le précipité est formé d'hydrate de magnésie, d'oxyde de cobalt et de peroxyde de nickel. On le lave avec soin, et, sans le faire sécher, on le met en digestion à une température de 30 ou 40° avec une solution de bichlorure de mercure en excès. Dans ces circonstances la magnésie se transforme en un chlorure double de mercure et de magnésium ($MgCl, 3HgCl$) qui est soluble dans l'eau, et il se précipite une quantité équivalente de chlorure de mercure basique (oxychlorure de mercure). Le résidu séparé par le filtre doit être calciné pour chasser le mercure, et traité ensuite par l'une des méthodes décrites pour la séparation du nickel d'avec le cobalt. A la liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage, on ajoute du bioxyde de mercure pur très-divisé, et l'on évapore le tout à siccité. Le résidu calciné est de la magnésie pure dont on détermine le poids (222).

238. Fer et terres alcalines.

1° On verse peu à peu du carbonate de soude dans la solution assez étendue, jusqu'à ce qu'elle se colore en rouge brun foncé et soit presque neutre. On ajoute alors de l'acétate de soude et on porte le mélange à l'ébullition. Tout le fer se précipite sous la forme d'un sel basique, et sous celle de sesquioxyde. On le recueille sur un filtre, sans discontinuer de faire bouillir le liquide, et on le lave à l'eau bouillante. Le fer peut également être séparé à l'aide du succinate d'ammoniaque (165, 3°). La précipitation par l'ammoniaque (165, 1°) convient très-bien quand la solution ne contient pas de magnésie.

2° On transforme toutes les bases en nitrates et on chauffe ces sels à une température de 200 à 250° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides. Le nitrate de fer seul se décompose et laisse pour résidu de l'oxyde de fer que l'on sépare, par l'eau, des nitrates alcalino-terreux (243, 2°). (M. DEVILLE.)

239. Zinc et terres alcalines.

Toutes les bases étant converties en acétates, on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré (174).

240. Manganèse et terres alcalines.

Les divers procédés qui ont été décrits pour la séparation du manganèse d'avec le nickel (176), conviennent aussi pour séparer ce métal d'avec les terres alcalines.

241. Manganèse et Magnésic.

1° On sépare ordinairement ces deux métaux par le sulfhydrate d'ammoniaque (233, procédé général). Le précipité

couleur de chair de sulfure de manganèse est entièrement exempt de sulfure de magnésium quand les sels ammoniacaux sont en quantité suffisante dans la solution. Avant de recueillir le sulfure de manganèse, il faut le laisser se bien déposer pour que la filtration ne soit pas trop lente. On le traite d'ailleurs comme il a été dit précédemment (175, 2°). La liqueur filtrée contenant la magnésie est précipitée par le phosphate de soude.

2° Voici un autre procédé pour séparer ces deux métaux; il convient surtout quand le manganèse est en quantité notable en présence de la magnésie. On précipite simultanément les deux bases par le carbonate de soude, on redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et on fait passer dans la solution froide un courant de chlore (1). Si l'on n'opère que sur peu de matière, il suffit d'ajouter de l'eau de chlore. Par là, le protochlorure de manganèse, se transformant en perchlorure, sera précipité d'une manière complète par l'addition d'une solution de bicarbonate de soude. Toute la magnésie reste en dissolution; elle peut être obtenue, soit par l'ébullition ou l'évaporation à sec de la liqueur filtrée, soit par précipitation avec le phosphate de soude en présence du chlorhydrate d'ammoniaque (222, 2°).

Au lieu de bicarbonate de soude, on emploie également le carbonate de baryte pour précipiter le manganèse en opérant comme pour l'alumine ou le peroxyde de fer (167, 1°). (M. H. ROSE.)

(1) Il ne faut, dans aucun cas, traiter par le chlore une solution qui contiendrait du chlorhydrate d'ammoniaque, car il se produirait alors du chlorure d'azote.

242. Alumine et Magnésie.

A l'aide du bicarbonate de soude, on sépare très-exactement la magnésie et de petites quantités de chaux d'avec l'alumine. On opère de la manière suivante : on verse la liqueur à analyser dans un ballon, on l'étend avec de l'eau, et on ajoute peu à peu une solution de bicarbonate de soude, préparée à froid, aussi longtemps qu'il y a effervescence et qu'il se produit un précipité. Après douze heures de repos on filtre le liquide et on lave le précipité par décantation avec de l'eau chargée d'acide carbonique (1), puis on le recueille sur le filtre. L'alumine ainsi précipitée retient toujours une petite quantité de carbonate alcalin ; il faut la redissoudre dans l'acide chlorhydrique et la précipiter de nouveau par l'ammoniaque. Dans la liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage on précipite la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Ce procédé ne convient pas pour séparer l'alumine d'avec la chaux, quand celle-ci se trouve en quantité considérable dans le mélange ; dans ce cas il vaut mieux précipiter l'alumine par le carbonate de baryte (196).

243. Alumine et terres alcalines.

1° L'ammoniaque ne précipitant pas les métaux alcalino-terreux dans des solutions qui contiennent une quantité suffisante de sels ammoniacaux, fournit un moyen de séparer ces métaux d'avec l'alumine. Voici comment on opère : à la solution chaude, préalablement mélangée avec

(1) A défaut d'eau de Seltz, qui convient très-bien pour ce lavage, on se procure une eau chargée d'acide carbonique en ajoutant à une solution très-étendue de bicarbonate de soude de l'acide chlorhydrique en quantité insuffisante pour saturer la base.

du sulfhydrate d'ammoniaque, on ajoute un léger excès d'ammoniaque pure, entièrement exempte de carbonate, et on maintient longtemps ce mélange à une douce chaleur. Comme il importe beaucoup que le liquide ne puisse pas absorber l'acide carbonique de l'atmosphère, il est bon d'effectuer la réaction dans un ballon que l'on ferme incomplètement avec un bouchon de liège. Quand l'alumine s'est bien rassemblée, on décante le liquide sur un filtre, on couvre l'entonnoir avec une plaque de verre et l'on verse de l'eau bouillante sur le précipité. On réitère plusieurs fois ce lavage par décantation en employant toujours de l'eau bouillie et évitant autant que possible l'accès de l'air. On jette ensuite le précipité sur le filtre, on achève le lavage et on laisse égoutter.

Quand la liqueur soumise à l'analyse ne contient pas de magnésie, le précipité peut être desséché, calciné et pesé. Dans le cas contraire, une certaine quantité de cette base reste toujours combinée à l'alumine et nécessite le traitement suivant pour être éliminée. A l'aide d'une spatule, on retire du filtre la majeure partie du précipité d'alumine et on la met dans une capsule que l'on place sous l'entonnoir, puis on verse à plusieurs reprises de l'acide chlorhydrique chaud sur le filtre, de manière à lui enlever les dernières traces d'alumine. Quand le précipité est entièrement dissous, on ajoute à la solution de la potasse caustique en quantité suffisante pour que l'alumine se redissolve; on chauffe le liquide et on le filtre bouillant pour le séparer du résidu d'hydrate de magnésie. Ce résidu doit être lavé avec soin à l'eau bouillante; on le dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique et on joint la solution au liquide séparé en premier lieu du précipité d'alumine,

Les métaux alcalino-terreux étant alors entièrement contenus dans cette dernière liqueur, sont séparés d'après le procédé indiqué plus haut (226).

Pour doser l'alumine, on acidifie fortement la liqueur alcaline avec de l'acide chlorhydrique, on la porte à l'ébullition et on y projette, à plusieurs reprises, un peu de chlorate de potasse, pour détruire la matière organique provenant du filtre. On précipite ensuite par l'ammoniaque.

2° Le procédé suivant, fondé sur la facilité avec laquelle le nitrate d'alumine est décomposé par la chaleur, permet de séparer rigoureusement cette base d'avec la baryte, la strontiane, la chaux et la magnésie. Il exige que toutes les bases soient à l'état de nitrates. Si ces sels sont en dissolution, on évapore à siccité dans une capsule de platine tarée, puis on couvre la capsule et on chauffe le mélange salin au bain de sable, lentement et graduellement, jusqu'à une température de 200 à 250°. Il doit être maintenu longtemps à cette température. La décomposition du nitrate d'alumine est complète quand il ne se dégage plus de vapeurs acides, ce dont on s'assure en approchant de la capsule une baguette de verre humectée avec de l'ammoniaque. On peut d'ailleurs calciner sans danger, jusqu'à ce qu'on voie apparaître quelques vapeurs nitreuses. Si le mélange des sels contient du nitrate de magnésie, celui-ci se convertit, par l'effet de la calcination, en nitrate basique insoluble dans l'eau. Pour régénérer le nitrate neutre, on humecte le résidu avec une solution très-concentrée de nitrate d'ammoniaque, et on chauffe légèrement; ce sel cède son acide nitrique au nitrate basique, et l'ammoniaque devenue libre se dégage. On réitère plusieurs fois ce traitement; la transformation du nitrate basique de magnésie est complète

quand le mélange n'exhale plus d'odeur ammoniacale. On verse alors de l'eau dans la capsule, et on laisse digérer à une douce chaleur. Lorsque le résidu de la calcination ne dégage, par le traitement précédent, que des traces d'ammoniaque, il faut examiner si tout le nitrate d'alumine a été décomposé. Dans ce but, on verse de l'eau bouillante dans la capsule, on remue le résidu, puis on laisse déposer, et on ajoute au liquide une goutte d'ammoniaque étendue. Si la liqueur reste limpide, elle ne contient plus de nitrate d'alumine ; si, au contraire, elle se trouble, c'est une preuve que la calcination n'a pas été poussée assez loin. Il faut, dans ce cas, évaporer le liquide et calciner de nouveau le résidu.

Après une digestion suffisamment prolongée, on décante le liquide. Le résidu d'alumine se présente alors sous la forme d'une matière grenue, dense, qui résiste à l'écrasement, quoique poreuse. On le laisse dans la capsule où on le lave par décantation à l'eau bouillante. Quand l'alumine est débarrassée de toute matière soluble, on la dessèche, puis on chauffe la capsule au rouge et l'on pèse. Le liquide contenant les terres alcalines à l'état de nitrates, est traité suivant les procédés ordinaires. (M. DEVILLE.)

244. **Chrome et terres alcalines.**

Par l'acide sulfurique on sépare facilement la baryte et la strontiane d'avec le chrome. Quand ce métal se trouve en présence de la chaux et de la magnésie, ou de toutes les terres alcalines à la fois, il convient de le transformer en chromate alcalin. A cet effet, on fait fondre dans un creuset de porcelaine, 1 partie de la substance à analyser réduite en poudre, avec 2 ou 3 parties de nitrate de potasse et 2 par-

des de carbonate de soude. Après le refroidissement, on traite la masse fondue par l'eau bouillante. Le chromate alcalin se dissout, on filtre pour séparer le résidu insoluble des carbonates alcalino-terreux, et on dose le chrome dans la liqueur filtrée. (Voy. 276, le dosage de l'acide chromique.)

MÉTAUX DU CINQUIÈME GROUPE

(Métaux alcalins.)

Ces métaux ne sont précipités par aucun des réactifs généraux : hydrogène sulfuré, sulfhydrate d'ammoniaque, carbonates alcalins.

Potassium, Sodium, Ammonium.

POTASSIUM

K = 39

245. Les sels de potasse sont, en général, fort solubles dans l'eau. Le sulfate neutre, le nitrate et le chlorure sont anhydres. Toutes les combinaisons de la potasse avec les acides organiques sont transformées en carbonate de potasse par la calcination.

DOSAGE

246. La potasse ne peut être précipitée que sous la forme de chloroplatinate. Ce sel est très-peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Le procédé de dosage fondé sur cette précipitation est très-précieux pour séparer directement la potasse d'avec la soude. En général, pour doser la potasse, on commence par éliminer toutes les substances fixes avec lesquelles elle est mélangée ou

combinée; on transforme ensuite l'alcali en un sel stable et bien défini, tel que le sulfate, le nitrate ou le chlorure, dont on détermine le poids après évaporation et calcination. Le dosage sous forme de sulfate doit en général être préféré aux autres.

1° Dosage à l'état de sulfate. — Lorsqu'une solution ne contient, comme substance fixe, que du sulfate de potasse, il suffit de l'évaporer à sec et de calciner le résidu. Si la potasse est unie à un acide volatil quelconque (acide nitrique, chlorhydrique, etc.), on commence par déplacer celui-ci par l'addition d'une quantité suffisante d'acide sulfurique. L'évaporation doit être faite dans une capsule de porcelaine, ou mieux de platine, si le liquide ne contient pas à la fois de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique; il est nécessaire qu'elle soit assez grande quand il y a beaucoup d'acide sulfurique libre. Un trop grand excès de cet acide est d'ailleurs toujours à éviter, car l'élimination en est difficile et peut occasionner des pertes. Quand tout le liquide est évaporé, on détache la masse saline avec une spatule, et on la met dans un creuset de platine. On lave la capsule à plusieurs reprises avec un peu d'eau, de manière à enlever les dernières traces du résidu, on verse le liquide dans le creuset, et on évapore de nouveau à siccité. Le résidu doit être desséché très-complètement à une température peu élevée; sans cela il décrépiterait pendant la calcination. On couvre alors le creuset, et on le porte graduellement au rouge blanc.

Comme le résidu provient ordinairement d'une solution qui contenait un excès d'acide sulfurique, la potasse peut s'y trouver partiellement ou en totalité à l'état de

bisulfate ($\text{KO}, \text{SO}^3 + \text{HO}, \text{SO}^3$), et il est alors indispensable de convertir ce sel en sulfate neutre. Le bisulfate de potasse fond aisément quand on le chauffe (à 197 degrés centigrades); sous l'influence d'une chaleur croissante, il perd peu à peu la moitié de son acide, et se transforme en sulfate neutre qui est beaucoup moins fusible (1). Cette transformation est lente et exige une température très-élevée, elle s'effectue facilement dans le moufle d'un fourneau de coupellation. On peut aussi, et c'est le procédé généralement suivi, chauffer le creuset après avoir placé sur le résidu salin un fragment de carbonate d'ammoniaque pur; l'acide sulfurique du bisulfate se convertit en sulfate d'ammoniaque qui se volatilise. Quand on juge que le résidu ne contient plus que du sulfate neutre de potasse, on laisse refroidir et on pèse. Il est nécessaire de recommencer plusieurs fois ce traitement, jusqu'à ce que le poids du creuset ne varie plus.

Le résidu doit entièrement se dissoudre dans l'eau et fournir une solution limpide tout à fait neutre aux papiers réactifs. S'il contenait un peu de platine, il faudrait recueillir ce métal et en défalquer le poids de celui du sulfate de potasse.

Pour l'analyse des substances solides, on peut, dans quelques cas, mettre le sel dans un creuset de platine et l'arroser directement avec de l'acide sulfurique étendu. Il faut ensuite évaporer à sec et traiter le résidu comme précédemment.

(1) Lorsque le résidu salin n'émet pas de vapeurs acides, c'est en général un indice que l'acide sulfurique n'est pas en quantité suffisante pour former du sulfate neutre de potasse. Il faut, dans ce cas, humecter la matière avec de l'acide sulfurique étendu, évaporer et calciner.

2° **Dosage à l'état de nitrate.** — Ce mode de dosage peut être employé quand il n'y a en présence de la potasse que des acides volatils faibles, susceptibles d'être éliminés, mais non décomposés, par l'acide nitrique. On évapore à sec la solution contenant le nitrate de potasse, et on recueille le sel dans un creuset de platine. On opère comme pour le dosage du sulfate de potasse. Le résidu de nitrate de potasse doit être chauffé au bain de sable ou à l'étuve, jusqu'à ce que son poids ne diminue plus. De cette manière on l'obtient facilement anhydre; si on le chauffait au-dessus de son poids de fusion, il perdrait de l'oxygène.

3° **Dosage à l'état de chlorure.** — On opère comme avec les solutions de sulfate ou de nitrate de potasse.

Le résidu de chlorure de potassium, préalablement bien desséché, doit être calciné modérément dans un creuset de platine taré. Si la dessiccation n'était pas très-complète, le sel décrépiterait par la calcination. Comme le chlorure de potassium est sensiblement volatil, il faut couvrir le creuset et éviter une chaleur intense trop prolongée.

Ce procédé de dosage s'applique à l'analyse de beaucoup de sels de potasse. Quand il s'agit des combinaisons de cette base avec les acides organiques, il faut les calciner, incinérer le charbon, puis transformer en chlorure le carbonate de potasse produit.

Observations. — Les solutions que l'on évapore pour doser la potasse par les méthodes décrites ci-dessus, contiennent très-souvent des sels ammoniacaux qu'il faut chasser par la chaleur. Cette élimination présente des difficultés et demande à être faite avec soin, surtout

quand il s'agit du dosage du sulfate de potasse. Dans ce cas, il convient d'évaporer le liquide dans une capsule de platine suffisamment grande, de soumettre le résidu à une forte chaleur et de ne l'introduire dans le creuset de platine, pour le transformer en sulfate neutre, que lorsqu'il est entièrement débarrassé des sels ammoniacaux. — S'agit-il du dosage du chlorure de potassium, on introduit le mélange salin dans un creuset de platine et on élimine les sels ammoniacaux par la chaleur avant d'ajouter le liquide qui a servi à laver la capsule. Sans cette précaution, il se produit pendant l'évaporation une efflorescence qui peut occasionner des pertes sensibles. Quand le résidu est considérable, il faut fractionner l'opération de manière que le creuset ne soit rempli qu'aux deux tiers de sa capacité. La volatilisation du chlorure de potassium n'est pas à craindre tant qu'il se dégage du chlorhydrate d'ammoniaque. Si le chlorure de potassium est mélangé avec de l'acide oxalique ou de l'oxalate d'ammoniaque, le résidu de la calcination contient un peu de carbonate de potasse; il faut alors le traiter par un léger excès d'acide chlorhydrique. Toutefois, cette transformation en carbonate de potasse n'a pas lieu en présence du chlorhydrate d'ammoniaque.

Lorsque le résidu provenant de l'évaporation d'une solution contient à la fois du nitrate et du chlorhydrate d'ammoniaque, ces deux sels ne peuvent pas être chassés par la chaleur, car ils donneraient lieu à une déflagration. Dans ce cas, il est nécessaire de traiter ce mélange par un excès d'acide sulfurique et d'évaporer à sec dans une capsule de porcelaine.

Le nitrate de potasse est très-difficile à doser en présence

du nitrate d'ammoniaque, il vaut mieux le transformer en sulfate.

4° Dosage à l'état de chloroplatinate. — Ce mode de dosage s'applique à l'analyse de tout sel de potasse dont l'acide est soluble dans l'alcool. La solution doit être entièrement exempte de sels ammoniacaux, il faut même se tenir en garde contre l'influence des vapeurs ammoniacales qui existent fréquemment dans l'atmosphère d'un laboratoire.

Pour précipiter la potasse à l'état de chloroplatinate, on mélange la solution avec de l'acide chlorhydrique et on ajoute du bichlorure de platine en excès. Dans les liqueurs concentrées, la majeure portion du chloroplatinate se sépare sous la forme d'une poudre jaune-serin, mais comme cette combinaison est sensiblement soluble dans l'eau, il est toujours nécessaire d'évaporer lentement le mélange presque à sec, et de verser de l'alcool sur le résidu. On laisse déposer; quand le précipité s'est bien rassemblé, on le recueille sur un filtre taré, on le lave avec de l'alcool (à 0,80) jusqu'à ce que ce liquide cesse de se colorer, et on le pèse après dessiccation complète à 110 degrés. Si l'on évapore à siccité au bain-marie le liquide filtré, et que l'on reprenne le résidu par l'alcool, on obtient encore un peu de chloroplatinate dont il faut tenir compte dans les analyses précises; on les recueille à part sur un petit filtre.

Au lieu d'alcool, on peut se servir avec avantage d'une solution aqueuse de chloroplatinate de potasse pour traiter le précipité. Après l'addition du chlorure de platine et l'évaporation à sec au bain-marie, on reprend le résidu, après qu'on l'a laissé refroidir, par une solution de chloroplatinate de potasse saturée à la température ambiante. On reçoit le

précipité sur un double filtre, dont l'un sert de tare à l'autre (65), et on le lave d'abord avec la solution saturée du sel double, puis finalement avec de l'alcool. (M. PÉLIGOT.)

Toutes les fois que le précipité est assez abondant (1 décigr. ou plus), il doit être recueilli et pesé sur un filtre taré, mais quand son poids ne s'élève qu'à quelques centigrammes, il est plus commode et plus exact de calciner le chloroplatinate et de déterminer le platine qui provient de sa décomposition. Dans ce but, on enveloppe le précipité dans le filtre, qui doit être très-petit, et on chauffe le tout dans un creuset de porcelaine couvert. La chaleur doit être très-modérée aussi longtemps qu'il se dégage des produits volatils; on enlève ensuite le couvercle et on incinère complètement le charbon. Après le refroidissement on met dans le creuset une très-petite quantité d'acide oxalique, on le couvre, puis on le chauffe graduellement au rouge; l'addition d'acide oxalique facilite la décomposition des dernières traces de chloroplatinate.

Le résidu de la calcination est un mélange de platine métallique et de chlorure de potassium. On le traite par l'eau à plusieurs reprises jusqu'à ce que le liquide décanté ne soit plus troublé par le nitrate d'argent; la grande densité du platine rend ce lavage par décantation très-facile. On dessèche alors le platine et on le pèse après une nouvelle calcination.

SODIUM

Na = 23

247. Les sels de soude sont fort solubles dans l'eau. Les combinaisons de la soude avec les acides organiques sont transformées en carbonate de soude par la calcination.

DOSAGE

248. Le dosage de la soude nécessite l'élimination préalable de toute autre substance fixe, car elle n'est précipitée par aucun réactif. Le chlorure double de sodium et de platine est soluble dans l'eau et dans l'alcool et ne se prête pas à la détermination de la soude; c'est sur la solubilité de ce sel qu'est fondée la séparation directe de la potasse d'avec la soude. Comme la potasse, la soude peut être déterminée à l'état de sulfate, NaO,SO^3 , de nitrate, NaO,NO^3 , ou de chlorure, NaCl . Le carbonate de soude, NaO,CO^3 , n'étant pas déliquescent, convient également pour le dosage de cette base. Quand des sels ammoniacaux se trouvent en présence de la soude, ils doivent être éliminés avec les précautions qui ont été indiquées au dosage de la potasse (246, 3°, *Observations*).

1° **Dosage à l'état de sulfate.** — Il s'applique à toute solution qui ne contient que du sulfate de soude ou un sel de soude dont l'acide soit éliminé par l'acide sulfurique. Le mode d'opérer est le même que celui qui a été décrit au dosage du sulfate de potasse (246, 1°). On évapore la solution en présence d'un excès d'acide sulfurique et on chauffe le résidu salin dans un creuset de platine taré. La soude forme, comme la potasse, un sulfate acide ($\text{NaO},\text{SO}^3 + \text{HO},\text{SO}^3$), qu'il faut convertir en sulfate neutre en le calcinant en présence d'un fragment de carbonate d'ammoniaque, ou dans le moufle d'un fourneau de coupellation. Le sulfate de soude ne décrépité pas par la chaleur; sous ce rapport, la calcination n'exige pas les précautions qui sont à observer pour le dosage du sulfate de potasse.

2° **Dosage à l'état de nitrate.** — Ce dosage s'effectue de la même manière et avec les mêmes précautions que celui du nitrate de potasse (246, 2°). Le nitrate de soude ne doit pas être chauffé au-dessus de son point de fusion, car alors il perd de l'oxygène; exposé à une atmosphère très-humide, il absorbe un peu d'eau.

3° **Dosage à l'état de chlorure.** — On dose le chlorure de sodium de la même manière que le chlorure de potassium (246, 3°). La calcination doit être faite dans un creuset couvert, à une chaleur modérée, pour éviter la volatilisation du chlorure de sodium.

4° **Dosage à l'état de carbonate.** — Ce mode de dosage doit être employé quand la solution ne contient que du carbonate ou du bicarbonate de soude, ou de la soude caustique. Dans ce dernier cas, on transforme préalablement la base en carbonate par l'addition d'une suffisante quantité de bicarbonate d'ammoniaque. La solution doit être évaporée à sec dans une capsule d'argent ou de platine. Il faut ensuite enlever exactement le résidu salin, le mettre dans un creuset de platine taré, évaporer l'eau provenant du lavage de la capsule, dessécher et calciner le résidu. Ces opérations doivent être conduites de la même manière que celles relatives au dosage du sulfate de potasse (246, 1°).

Bien que le carbonate de soude perde facilement son eau, il faut le chauffer jusqu'à ce qu'il soit fondu; on le pèse après le refroidissement.

5° Pour doser la soude combinée aux acides organiques, on chauffe le sel lentement et graduellement dans un creuset ou une petite capsule de platine. Quand la matière a cessé de bouillonner, on élève la température

et on favorise l'accès de l'air pour brûler le charbon. Cette dernière partie de l'opération s'exécute facilement dans le moufle d'un fourneau de coupellation chauffé au rouge naissant. L'incinération est terminée quand le résidu est parfaitement blanc; alors on laisse refroidir et on pèse. Toutefois, il est à remarquer que ce résidu est ordinairement mélangé avec un peu de charbon échappé à l'incinération; aussi est-il prudent, lorsqu'il s'agit d'un dosage rigoureux, de le dissoudre dans l'eau et de filtrer la solution. Le liquide filtré réuni aux eaux de lavage doit ensuite être traité comme ci-dessus.

SÉPARATION

249. **sodium et Potassium.**

Il existe deux méthodes pour déterminer les proportions relatives de potasse et de soude qui se trouvent dans un mélange. On peut séparer directement ces deux bases et les doser isolément, ou bien peser le mélange des sulfates ou des chlorures et déterminer la quantité totale de chlore ou d'acide sulfurique qui existe dans ces sels. Ces données conduisent alors par un calcul très-simple au résultat cherché. Lorsque le mélange à analyser contient des sels ammoniacaux, il faut préalablement les expulser par la calcination (246, 3°, *Observations*).

1° *Méthode directe.* — La séparation directe de la potasse d'avec la soude s'effectue à l'aide du bichlorure de platine. Il est nécessaire que les deux bases soient à l'état de chlorures. On commence par déterminer le poids total des deux chlorures; quand ils sont dissous, on évapore la solution à siccité et on calcine le résidu dans un creu-

set de platine, en observant les précautions indiquées au dosage du chlorure de potassium. On dissout ensuite le mélange des deux chlorures dans une petite quantité d'eau, on ajoute à la solution du bichlorure de platine en excès et on évapore à une température très-modérée. Quand le liquide a été réduit presque à siccité, on verse sur le résidu de l'alcool à 0,75 et on laisse déposer pendant quelques heures, en ayant soin de tenir le vase couvert et d'agiter de temps en temps pour favoriser la dissolution du chloroplatinate de soude. La solution alcoolique doit être nettement colorée en jaune; si elle était incolore, il faudrait de nouveau ajouter du bichlorure de platine. Lorsque le précipité est bien rassemblé, on le recueille sur un filtre taré, on le lave complètement à l'alcool, puis on le dessèche à 110° et on le pèse. Le poids du chlorure de potassium se déduit de celui du chloroplatinate : $(KCl, PtCl_2) \times 0,3047 = KCl$. Si on le retranche de la somme des deux chlorures, la différence indique la quantité de chlorure de sodium qui se trouve dans le mélange.

Toutefois, il est toujours nécessaire, ne fût-ce que pour contrôler les résultats obtenus, de déterminer directement le chlorure de sodium. Dans ce but, on réduit à siccité le liquide séparé par le filtre du précipité de chloroplatinate de potasse. Cette évaporation doit être faite au bain de sable à une chaleur très-modérée et sans faire bouillir le liquide. On met le résidu dans un petit creuset de platine, on ajoute l'eau provenant du lavage de la capsule, et on évapore de nouveau. Il faut alors couvrir le creuset et le chauffer graduellement jusqu'au rouge sombre pour décomposer le bichlorure de platine et le chloro-

platinate de soude. Pour détruire complètement ces combinaisons, on projette à plusieurs reprises, pendant la calcination, un peu d'acide oxalique sur la matière. Après le refroidissement, on traite le produit calciné par l'eau, on sépare la solution du résidu de platine métallique et on détermine par le procédé décrit ci-dessus la quantité de chlorure de sodium qu'elle contient (1). L'analyse est exacte si la somme des poids trouvés du chlorure de potassium et du chlorure de sodium est égale au poids du mélange sur lequel on a opéré.

La plupart des combinaisons de potasse et de soude peuvent être directement converties en chlorures par l'évaporation de la solution en présence d'un excès d'acide chlorhydrique.

Les sulfates, les phosphates et les borates exigent un traitement spécial. Nous ne décrivons ici que la transformation des sulfates en chlorures, laquelle se présente le plus fréquemment; celle des phosphates et des borates sera indiquée quand il sera question de la séparation des acides phosphorique et borique d'avec les bases (304 et 316).

Lorsqu'une solution contient un mélange de sulfates de soude et de potasse, il est toujours bon de commencer par doser collectivement les deux sulfates (246, 1°). On dissout ensuite ces sels dans l'eau, on ajoute à la solution un léger excès d'acétate de baryte pur, et l'on sépare par le filtre le sulfate de baryte précipité (2). Le liquide filtré réuni

(1) Le platine ne peut pas être précipité par l'hydrogène sulfuré de la solution alcoolique; pour éliminer ce métal, il faut nécessairement décomposer le chlorure double par la chaleur.

(2) L'acétate de baryte doit être entièrement exempt de chlorure. Il

aux eaux de lavage contient les acétates alcalins en présence de l'excès d'acétate de baryte. Il faut l'évaporer à sec, introduire le résidu dans un creuset de platine et le chauffer graduellement au rouge pour transformer les acétates en carbonates.

Après le refroidissement on épuise par l'eau la matière calcinée, on sépare par le filtre le carbonate de baryte insoluble, et on sature par l'acide chlorhydrique la solution des carbonates alcalins. A l'aide du bichlorure de platine, on effectue ensuite comme ci-dessus la séparation des deux chlorures.

2° *Méthode indirecte.* — On dose d'abord collectivement les deux bases sous la forme de sulfates neutres par les procédés décrits plus haut, puis on dissout ces sels dans l'eau et l'on détermine l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Quand les métaux alcalins sont combinés au chlore, on peut aussi peser le mélange des chlorures, dissoudre ensuite ces sels dans l'eau et doser le chlore à l'état de chlorure d'argent. Ces déterminations suffisent pour calculer les proportions relatives de soude et de potasse qui se trouvent dans la substance soumise à l'analyse. (Voy. Cinquième partie, *Calculs des analyses indirectes.*)

peut être immédiatement ajouté à la solution à analyser, quand celle-ci est neutre ou ne contient que de l'acide sulfurique libre; dans ce cas, on dose collectivement les deux chlorures. Mais l'évaporation à siccité et la calcination du résidu sont nécessaires toutes les fois que la solution contient de l'acide chlorhydrique ou un autre acide susceptible de donner un sel de baryte soluble.

AMMONIUM

$$\text{Am} = 18$$

$$\text{NH}^3 = 17$$

250. Les sels ammoniacaux sont généralement fort solubles. La chaleur les volatilise ou les décompose tous.

DOSAGE

251. L'ammoniaque est souvent déterminée à l'état de chlorhydrate, NH^4Cl , ou de chloroplatinate, $\text{NH}^4\text{Cl}, \text{PtCl}^2$. Elle peut aussi être déplacée par une base fixe et dosée par les liqueurs titrées. Toutes les combinaisons ammoniacales sont décomposées à la chaleur rouge en présence d'un excès d'oxyde de cuivre et dégagent de l'azote. Il est facile de déduire la quantité d'ammoniaque du volume du gaz recueilli; mais ce mode de dosage, qui sera décrit plus loin, n'est usité que pour l'analyse des matières organiques.

1° **Dosage à l'état de chlorhydrate.** — Ce mode de dosage convient toutes les fois que la solution ne contient que du chlorhydrate d'ammoniaque ou un sel dont l'acide soit éliminé par l'acide chlorhydrique (carbonate, sulfhydrate, etc.). Dans ce dernier cas, on commence par ajouter à la solution un léger excès d'acide chlorhydrique et on filtre s'il est nécessaire. On évapore ensuite le liquide au bain-marie et l'on chauffe le résidu à 100 degrés jusqu'à ce qu'il n'éprouve plus de perte de poids. Le résultat est exact, car, dans ces circonstances, il ne se dégage, même en présence

de l'acide chlorhydrique libre, que des traces de chlorhydrate d'ammoniaque.

2° Dosage à l'état de chloroplatinate. — C'est sous la forme de chloroplatinate que l'on dose le plus fréquemment l'ammoniaque. Cette base peut être précipitée par le bichlorure de platine de toute combinaison dont l'acide est soluble dans l'alcool (sulfate, phosphate, etc.). L'opération est exactement la même que pour le dosage du chloroplatinate de potasse. Le chloroplatinate d'ammoniaque, $\text{NH}^4\text{Cl}, \text{PtCl}_2$, est une poudre jaune insoluble dans l'alcool fort; il est inaltérable à 100 degrés; par la calcination il laisse pour résidu du platine métallique pur à l'état de mousse. On le recueille comme le sel de potasse sur un filtre taré, on le dessèche très-complètement à 100°, et on le pèse; $(\text{NH}^4\text{Cl}, \text{PtCl}_2) \times 0,0761 = \text{NH}^3$. Comme vérification, il faut détruire le chloroplatinate d'ammoniaque par la chaleur et peser le résidu de platine métallique. A cet effet, on chauffe le précipité et le filtre dans un creuset de platine couvert. La chaleur doit d'abord être très-modérée; quand le filtre est complètement carbonisé, on ôte le couvercle et on incinère en favorisant l'accès de l'air. Le poids du platine donne celui de l'ammoniaque, $\text{Pt} \times 0,1717 = \text{NH}^3$. La détermination de l'ammoniaque est exacte quand les deux opérations conduisent au même résultat.

3° Dosage par les liqueurs titrées. — Cette méthode s'applique à l'analyse de toutes les combinaisons ammoniacales; elle convient surtout quand l'ammoniaque à doser est en présence de matières organiques ou de toute autre substance dont la séparation est difficile. Voici en quoi elle consiste: à l'aide d'une base fixe (potasse, chaux), on chasse l'ammoniaque de la substance à analyser et on la condense

exactement dans une quantité déterminée d'un acide dont le titre est connu (252). Par là, une portion de l'acide est saturée. Il suffit alors, pour connaître la quantité d'ammoniaque absorbée, de déterminer le volume d'une solution alcaline titrée qui est nécessaire pour neutraliser le reste de l'acide.

a. Liqueur acide. — On se sert d'acide sulfurique étendu pour condenser l'ammoniaque. Pour titrer cet acide, on mélange environ 160 grammes d'acide sulfurique pur et monohydraté avec 1 litre d'eau. On ajoute ensuite à 10 centimètres cubes de ce mélange un excès de chlorure de baryum et on détermine le poids du sulfate de baryte précipité (287, 1°). La quantité d'acide sulfurique se déduit facilement de celle du sulfate de baryte : $BaO,SO^3 \times 0,4206 = SO^3,HO$. Pour plus de certitude, on dose encore une fois l'acide sulfurique et l'on prend la moyenne des deux déterminations. Le poids de l'acide sulfurique contenu dans 10 centimètres cubes de la liqueur étant connu, il est facile de calculer le poids de l'ammoniaque nécessaire pour le neutraliser, 49 parties d'acide sulfurique monohydraté (SO^3,HO) exigeant 17 parties de gaz ammoniac pour être converties en sulfate neutre. Dans la pratique, il est cependant plus commode de titrer la liqueur de manière que 10 centimètres cubes soient exactement neutralisés par 5 décigr. d'ammoniaque (NH^3). Cette condition sera remplie, si l'on ajoute à la liqueur la quantité d'eau rigoureusement nécessaire pour que 10 centimètres cubes contiennent 1^{gr},441 d'acide sulfurique nonhydraté. La liqueur acide titrée doit être conservée pour l'usage dans un flacon bien bouché.

b. Liqueur alcaline. — Les lessives très-étendues de soude et de potasse ou une solution de sucrate de chaux

conviennent très-bien comme liqueurs alcalines. On les titre de manière que 50 centimètres cubes neutralisent exactement 10 centimètres cubes de la liqueur acide. La détermination de l'ammoniaque est alors très-rapide et n'exige pas de calcul, puisque 5 décigr. de cette base produisent le même effet que 50 centimètres cubes de la liqueur alcaline. Il suffit donc de connaître le nombre qui exprime en centimètres cubes le volume de la liqueur nécessaire pour achever la saturation, et de le retrancher de 50; la différence indique l'ammoniaque condensée dans 10 centimètres cubes de la liqueur acide. La liqueur alcaline doit être conservée dans un flacon dont le bouchon est traversé par un tube rempli d'un mélange de chaux et de sulfate de soude (fig. 65).



Fig. 65.

Procédés pour éliminer l'ammoniaque et la condenser dans l'acide titré.

252. Nous avons dit que pour doser l'ammoniaque par les liqueurs titrées, il fallait éliminer cette base de ses combinaisons et la condenser dans un volume déterminé d'acide titré. En général, on arrive à ce but en traitant la substance à analyser par une base fixe dans un appareil

distillatoire, en faisant arriver les vapeurs dans un récipient, convenablement refroidi, où se trouve la liqueur acide (1). Dans bien des cas, cependant, il se présente, dans la pratique, des difficultés nécessitant l'emploi de procédés spéciaux qui sont décrits ci-après.

PROCÉDÉS DE M. BOUSSINGAULT. — 1° Le procédé suivant, applicable à l'analyse des sels ammoniacaux en général, convient particulièrement quand l'ammoniaque à doser est en présence de substances azotées très-altérables (telles que l'urée), qui émettent facilement de l'ammoniaque sous l'influence des bases fixes.

Il consiste à rendre l'ammoniaque libre par la chaux hydratée, ou par le bicarbonate de soude, et à l'éliminer ensuite par une ébullition dans le vide à une température aussi basse que possible.

L'appareil dont on fait usage se compose d'un ballon A (fig. 66) d'un litre de capacité, maintenu par un support B, dans l'eau d'une petite chaudière fixée sur un fourneau. Ce ballon est fermé par un bouchon que traversent deux tubes. L'un droit D pénètre jusqu'à quelques millimètres du fond ; à l'extrémité supérieure de ce tube, est ajusté un robinet R. L'autre tube D', courbé deux fois à angle droit aboutit à l'acide titré contenu dans l'éprouvette E, d'où part un tube muni d'un robinet R', qui, selon qu'il est ouvert ou fermé, établit ou intercepte la communication de l'appareil avec un ballon H dans lequel on peut faire le vide, à l'aide d'une pompe P ou d'une machine pneumatique. Les orifices du ballon et l'éprouvette sont liés aux

(1) Au lieu d'acide sulfurique titré, on peut mettre de l'acide chlorhydrique dans le condenseur ; on dose alors l'ammoniaque par les procédés ordinaires à l'état de chlorhydrate ou de chloroplatinate.

tubes qui les traversent par des manchons en caoutchouc renforcés, soit par des lièges, soit par des lames de plomb, pour empêcher les affaissements qu'occasionnerait la pression extérieure lorsque l'appareil serait vide d'air.

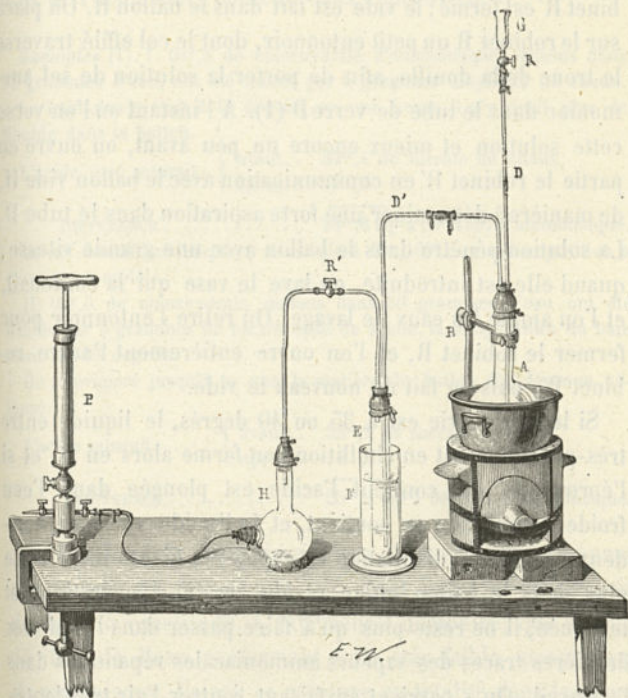


Fig. 66.

Voici comment on opère lorsqu'il s'agit, par exemple, de retirer l'ammoniaque du chlorhydrate au moyen de la chaux.

L'éprouvette E contient 10 centimètres cubes d'acide titré; elle plonge dans un vase de verre F, servant de réfri-

gérant, dans lequel on a soin d'entretenir de l'eau à une assez basse température (12 à 15 degrés au plus). La chaux hydratée étant introduite dans le ballon, on monte l'appareil, en laissant ouvert le robinet R du tube droit D. Le robinet R' est fermé; le vide est fait dans le ballon H. On place sur le robinet R un petit entonnoir, dont le col effilé traverse le tronc de la douille, afin de porter la solution de sel ammoniac dans le tube de verre D (1). A l'instant où l'on verse cette solution et mieux encore un peu avant, on ouvre en partie le robinet R' en communication avec le ballon vide H, de manière à déterminer une forte aspiration dans le tube D. La solution pénètre dans le ballon avec une grande vitesse; quand elle est introduite, on lave le vase qui la contenait, et l'on ajoute les eaux de lavage. On retire l'entonnoir pour fermer le robinet R, et l'on ouvre entièrement l'autre robinet R', puis on fait de nouveau le vide.

Si le bain-marie est à 35 ou 40 degrés, le liquide entre très-promptement en ébullition; on ferme alors en R, et si l'éprouvette qui contient l'acide est plongée dans l'eau froide, l'ébullition se soutient, et le liquide vient se condenser en E. La distillation est rapide, et bientôt il ne reste plus dans le ballon qu'un résidu sec (2). L'opération est terminée; il ne reste plus qu'à faire passer dans l'acide les dernières traces des vapeurs ammoniacales répandues dans l'appareil. On y parvient en faisant rentrer l'air très-lentement par le robinet R; ensuite on établit graduellement la

(1) Si l'on a affaire à des combinaisons ammoniacales insolubles, telles que le phosphate ammoniaco-magnésien, il faut les dissoudre dans de l'eau acidulée.

(2) Il est en général nécessaire de pousser l'évaporation jusqu'à siccité complète.

communication avec le ballon vide H et l'on donne quelques coups de piston avec la pompe pour compléter le balayage. Il ne s'agit plus que de procéder à la détermination du titre de l'acide alors contenu dans l'éprouvette E.

Exemples (1). I. 0gr,5 de chlorhydrate d'ammoniaque, dissous dans 50 grammes d'eau, ont été traités par 5 grammes d'hydrate de chaux.

Le bain-marie était à 40 degrés; en une heure il n'y avait plus de liquide dans le ballon.

L'acide titré saturait.	}	avant..	33 ^{cc} ,1	de sucrate de chaux.
		après..	8	,5

DIFFÉRENCE 24^{cc},6 éqt à 0gr,1597 d'ammoniaque.

Le sel ammoniac employé en contient 0gr,1601; sa décomposition a donc été complète.

II. 0gr,5 de chlorhydrate dissous dans 50 grammes d'eau ont été traités par 3 grammes de bicarbonate de soude, la température du bain étant de 45 degrés.

On a évaporé jusqu'à ce que la matière du ballon fût devenue pâteuse.

L'acide saturait.....	}	avant..	33 ^{cc} ,2	de sucrate de chaux.
		après..	8	,0

DIFFÉRENCE 25^{cc},2 éqt à 0gr,161 d'ammoniaque.

2° Les eaux de pluie, de rivières, de sources, contiennent des traces d'ammoniaque (2), qu'il importe de pouvoir doser avec exactitude. L'expérience démontre, que si l'on distille de l'eau renfermant une très-faible proportion d'ammoniaque, l'alcali se retrouve en totalité dans les premiers produits de la distillation. C'est sur ce fait que repose le procédé suivant.

L'appareil distillatoire dont on se sert consiste en un

(1) L'acide titré qui se rapporte à ces exemples est de l'acide dont 10 centimètres cubes saturent 0gr,2125 d'ammoniaque.

(2) Ces eaux contiennent rarement plus de $\frac{1}{100000}$ d'ammoniaque.

ballon A de 2 litres de capacité (fig. 67), placé sur un fourneau. Le ballon est muni d'un bouchon traversé par deux tubes : l'un *b* est droit et pénètre presque jusqu'au

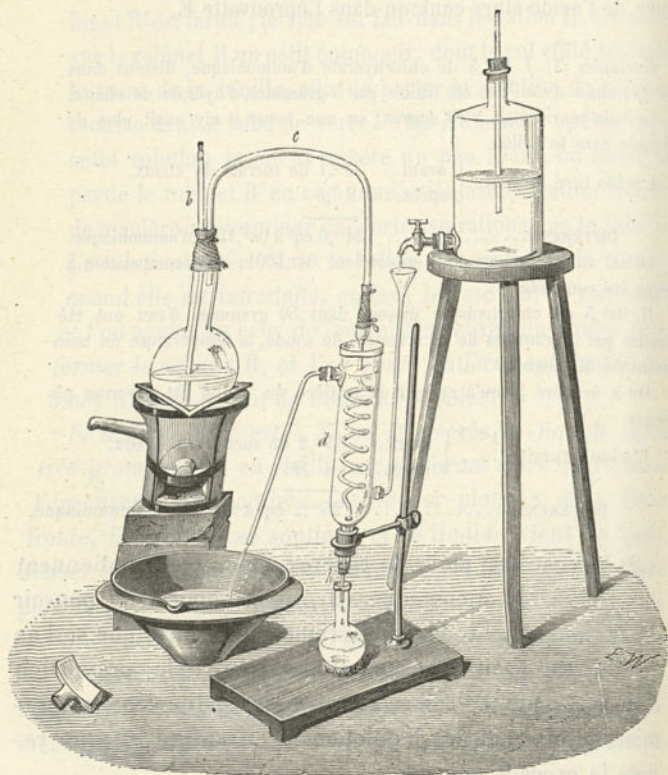


Fig. 67.

fond du ballon ; c'est par ce tube qu'on introduit l'eau à distiller, et qu'on la retire après la distillation. L'autre tube *c* recourbé conduit la vapeur dans le réfrigérant *d*.

Pour qu'il n'y ait pas de liquide entraîné pendant l'ébullition, il faut que le diamètre intérieur du tube *c* soit au moins de 1 centimètre. Les bouchons adaptés au ballon et au serpentín doivent être solidement assujettis au moyen d'anneaux de caoutchouc recouverts d'un ruban de fil.

L'eau est introduite dans le ballon moyen d'un petit entonnoir qu'on place à l'orifice du tube *b*. Lorsque les $\frac{8}{10}$ ou $\frac{9}{10}$ de l'eau qui doit être distillée ont pénétré dans le ballon, on verse quelques centimètres cubes d'une solution contenant une quantité connue d'hydrate de potasse préalablement fondu, puis on ajoute le reste de l'eau qui entraîne la solution alcaline, et l'on ferme l'ouverture du tube *b* avec un petit bouchon. On procède alors à la distillation, en maintenant le liquide en ébullition modérée, mais soutenue. Quand la vapeur commence à se condenser, il faut avoir soin de renouveler sans cesse l'eau du réfrigérant. Le liquide distillé est reçu dans des fioles jaugées; on ne peut être certain d'avoir toute l'ammoniaque qu'autant qu'on a recueilli les $\frac{2}{5}$ du liquide soumis à la distillation (1).

La distillation terminée, on enlève le feu, et, sans attendre que le résidu soit refroidi, on le retire du ballon. A cet effet on adapte, au moyen d'un caoutchouc, un tube B (fig. 68) recourbé à angle droit, à l'extrémité inférieure *h* du serpentín; on fixe de même un tube recourbé A à l'orifice débouché du tube *b*, de manière à former un siphon,

(1) Généralement, on opère sur un litre d'eau. Cette quantité est suffisante, car, à l'aide des liqueurs titrées, on peut répondre de 2 ou 3 centièmes de milligramme dans le dosage de l'ammoniaque. Dans ce cas, on recueille, par la distillation, un premier, puis un second produit, chacun de 200 centimètres cubes.

puis on souffle dans le serpentín pour amorcer ce siphon. Quand le liquide s'est écoulé, on enlève les tubes, et l'on charge de nouveau l'appareil; le travail est en quelque sorte continu.

L'ammoniaque, une fois isolée de ses combinaisons et concentrée dans les premiers produits de la distillation, est dosée par les liqueurs titrées. Ce dosage nécessite des précautions spéciales, à cause des quantités très-faibles d'ammoniaque (5 milligr. au plus) qui se trouvent dans le liquide distillé. Les liqueurs titrées doivent être très-étendues; il faut que 10 centimètres cubes d'acide sulfurique soient saturés par 1 centigramme d'ammoniaque environ. La liqueur alcaline sera titrée de manière que 25 centimètres cubes neutralisent 10 centimètres cubes de liqueur acide (1).

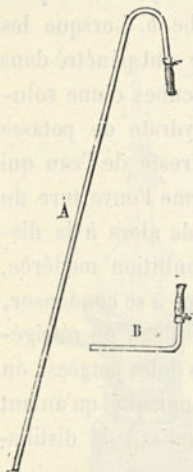


Fig. 68.

Il sera facile alors, si l'on fait usage d'une burette avec robinet à pression (18, fig. 9 et 10), de répondre de 1/10 de cent. cube de liqueur alcaline et par suite de 0^{gr},0004 d'ammoniaque. Comme l'infusion de tournesol est alcaline, il est bon de la diviser en deux volumes égaux, de rougir l'un des volumes par un acide et de le réunir ensuite à l'autre. Si l'on réitère plusieurs fois cette

(1) Quand une solution aussi étendue s'échappe goutte à goutte de la burette, il est difficile de la mélanger par l'agitation avec le liquide à analyser. On obvie à cet inconvénient en la saturant avec du sulfate neutre de potasse qui augmente sa densité. (M. HOUZEAU.)

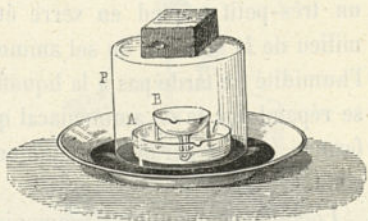
opération, on obtient une teinture bleue d'une très-grande sensibilité et très-peu alcaline. Dans tous les cas, il est nécessaire d'employer toujours la même quantité de teinture pour le même volume d'acide.

Il est à remarquer que le verre des vases abandonne une certaine quantité d'alcali. Aussi doit-on mettre préalablement en contact avec de l'acide sulfurique assez fort, les flacons, les pipettes, destinés à conserver ou à mesurer l'acide titré, ainsi que les serpentins et les fioles où se rend le produit de la distillation.

3° PROCÉDÉ DE M. SCHLÆSING. — Ce procédé de dosage, simple et très-exact, consiste à placer la solution ammoniacale à analyser sous une cloche, en présence d'acide sulfurique. Après un intervalle de temps suffisant, l'acide aura absorbé toute l'ammoniaque, et s'il est titré, il suffira, pour connaître la quantité de cette base, de neutraliser l'excès d'acide avec une solution titrée de sucrate de chaux.

Quand l'ammoniaque est combinée à un acide, on la déplace par un alcali fixe, la chaux ou la potasse.

La figure ci-contre représente la disposition de l'appareil. La solution ammoniacale est contenue dans un vase A à fond plat, à bords peu élevés, ayant 10 à 12 centimètres de diamètre. Les cristallisoirs en verre remplissent très-bien



[Fig. 69.

ces conditions. Le vase A repose sur du mercure contenu dans le creux d'une assiette. Un tube *t* en verre plein, façonné à la lampe en forme de trépied de 3 centimètres

de haut, est posé au milieu du vase A, et supporte un vase B qui renferme l'acide sulfurique. Ce dernier vase est une petite capsule à fond plat, à bords peu élevés, et de 6 à 7 centimètres de diamètre. En guise de cloche, on peut faire usage d'un simple vase de verre P, de 12 centimètres de diamètre sur 10 de haut; une brique, posée sur son fond, l'oblige à plonger dans le mercure et à poser sur l'assiette.

On place dans le vase A un poids connu de la substance à analyser, que l'on dissout ensuite dans l'eau. Après avoir disposé la soucoupe, munie d'acide, sur son trépied, on place la cloche sur le tout, en la tenant soulevée d'un côté, afin de pouvoir introduire entre son bord et celui du vase A l'extrémité d'une pipette pleine de lait de chaux. Le jet de la pipette suffit pour mélanger cet alcali avec le sel ammoniacal dissous. Dès que la chaux est versée, on plonge les bords de la cloche dans le mercure, et l'on pose la brique sur sa paroi supérieure. La potasse caustique peut être substituée à la chaux pour déplacer l'ammoniaque. Au lieu de la verser en dissolution, on en pose un morceau sur un très-petit trépied en verre étiré à la lampe, placé au milieu de la solution du sel ammoniacal. De cette manière, l'humidité ne tarde pas à la liquéfier; mais, comme elle ne se répand sur le sel ammoniacal que lorsque toute issue est fermée, une déperdition d'ammoniaque est rendue impossible.

Lorsque la quantité d'ammoniaque est comprise entre 100 milligrammes et 1 gramme, et qu'elle est dissoute dans un volume d'eau n'excédant pas 25 à 35 centimètres cubes, la majeure partie de l'ammoniaque est absorbée dans les premières heures; après vingt-quatre heures, tout est ab-

sorbé, sauf quelques milligrammes dont l'absorption intégrale exige vingt-quatre heures de plus.

Ainsi, quand on opère dans les conditions indiquées ci-dessus, le temps nécessaire pour un dosage d'ammoniaque est de quarante-huit heures environ. Dans tous les cas, on s'assure que l'absorption de l'ammoniaque par l'acide est terminée, en introduisant dans la cloche du papier de tournesol rougi et humide. On neutralise ensuite la liqueur acide par le sucrate de chaux. Si l'on dépassait le point de neutralité, il faudrait ramener la liqueur au degré convenable de coloration, à l'aide d'une solution décime d'acide sulfurique.

4° Voici une autre disposition de l'appareil, qui donne à ce procédé toute la commodité dont il est susceptible.

Au fond d'un cristalliseur L (fig. 70), on mastique un cylindre de bois *c*, sur lequel adhère, au moyen d'un peu de cire ramollie, une capsule à fond plat *b*, contenant 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré. Au-dessus se trouve une autre capsule *a*,

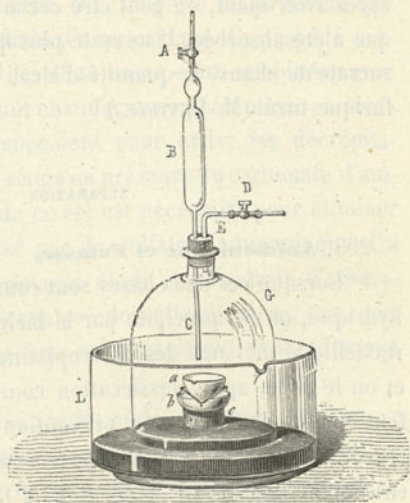


Fig. 70.

contenant la substance ammoniacale à analyser. Quand cette substance est carbonatée, on la mouille préalable-

ment avec un acide pour chasser tout l'acide carbonique. On met une couche de mercure au fond du cristalliseur, et sur ce mercure une cloche à douille G, fermée par un bouchon de liège que traverse une pipette ABC, remplie de potasse concentrée, et fermée par un robinet A, et un tube ED que termine encore un robinet D. On soulève le mercure dans l'intérieur de la cloche, en aspirant au moyen de la bouche par l'ouverture en D, puis on ferme D, et l'on ouvre A. Par là, la potasse s'écoule, tombe dans la capsule *a*, et détermine l'expulsion de l'ammoniaque, qui, au bout de quarante-huit heures, est totalement absorbée par l'acide sulfurique libre. Quand un papier de tournesol rouge très-sensible, placé dans l'intérieur de la cloche, redevient rouge après avoir bleui, on peut être certain que toute l'ammoniaque a été absorbée. Il ne reste plus qu'à rechercher, par le sucrate de chaux, la quantité d'alcali qu'a fixée l'acide sulfurique titré. (M. DEVILLE.)

SÉPARATION

253. **Ammoniaque et Potasse.**

1° Lorsque ces deux bases sont combinées à l'acide chlorhydrique, on les précipite par le bichlorure de platine, on recueille le mélange des chloroplatinates sur un filtre taré, et on le pèse, après dessiccation complète à 110 degrés. Il faut ensuite calciner avec précaution le précipité dans un creuset de platine, et décomposer complètement les deux chloroplatinates (246, 4°, et 251, 2°). Après le refroidissement, on épuise la matière calcinée par l'eau, on dessèche le résidu de platine métallique et on le pèse; dans la solution décantée, on dose le chlorure de potassium (246, 3°).

Le poids du chlorure de potassium donne celui du chloroplatinate de potasse : $KCl \times 3,282 = KCl, PtCl^2$.

Le chloroplatinate d'ammoniaque s'obtient par différence. Pour contrôler ce résultat, on calcule, d'après le chlorure de potassium trouvé, le poids du platine provenant du chloroplatinate de potasse : $KCl \times 1,329 = Pt$; retranchant ce poids de la quantité totale de platine, on aura le platine laissé par le chloroplatinate d'ammoniaque.

2° On évapore la solution à siccité au bain-marie, et on pèse les deux chlorures, après dessiccation complète à 100 degrés. On calcine modérément ce mélange dans un creuset de platine couvert jusqu'à ce que tout le chlorhydrate d'ammoniaque soit éliminé, et on pèse le résidu de chlorure de potassium (246, 3°). La perte de poids indique la quantité de chlorhydrate d'ammoniaque. Ce procédé convient également quand les deux bases sont combinées avec l'acide sulfurique; il faut chauffer avec précaution et très-modérément au commencement pour éviter les décrépitations, puis calciner au rouge en présence du carbonate d'ammoniaque. L'addition de ce sel est nécessaire pour éliminer l'acide sulfurique laissé par le sulfate d'ammoniaque. Un mélange de sulfate de potasse et de chlorhydrate d'ammoniaque ne peut pas être analysé de cette manière, car, pendant la calcination, ces deux sels réagissent mutuellement. (M. H. ROSE.)

3° Quand les procédés décrits ci-dessus ne se prêtent pas à l'analyse d'une substance contenant ces deux bases, on dose, dans une portion de la matière, l'ammoniaque par les liqueurs titrées, après l'avoir éliminée par un alcali fixe, et condensée dans un acide (251, 3°, et 252). Sur une autre portion, on détermine la potasse à l'état de sulfate ou de

chlorure, après avoir chassé la combinaison ammoniacale par la chaleur (246, 1° et 3°).

254. Ammoniaque et Soude.

Le procédé à suivre pour séparer ces deux bases est fondé sur l'insolubilité du chloroplatinate d'ammoniaque. On opère exactement comme pour séparer la potasse d'avec la soude (249, 1°).

255. Potasse, Soude et Ammoniaque.

1° Quand ces trois bases sont en présence de l'acide chlorhydrique, on précipite la potasse et l'ammoniaque par le bichlorure de platine. Le précipité doit être traité, comme il a été dit plus haut, pour déterminer les proportions relatives des deux chloroplatinates (253, 1°). On dose la soude dans le liquide filtré (249, 1°).

2° On commence par déterminer le poids total des chlorures ou des sulfates, puis on calcine le mélange (246, 3°, *Observations*). La perte de poids indique la quantité de la combinaison ammoniacale. Le résidu est traité d'après les procédés décrits pour la séparation de la potasse d'avec la soude (249). On peut aussi doser l'ammoniaque par les liqueurs titrées, quand elle se trouve dans la substance à analyser en présence de matières volatiles (251, 3°, et 252).

Séparation des métaux du cinquième groupe d'avec les métaux du premier et du deuxième groupe.

A. — MÉTHODE GÉNÉRALE

256. Pour séparer les alcalis de tous les métaux des deux premiers groupes, on sature la solution légèrement acide par l'hydrogène sulfuré. La liqueur isolée du précipité ne contient plus que les alcalis. On opère d'ailleurs comme pour la séparation des terres alcalines d'avec les métaux du premier et du deuxième groupe (227).

B. — MÉTHODES SPÉCIALES

257. Or et Alcalis.

On précipite l'or par le sulfate de protoxyde de fer ou par l'acide oxalique (79 et 80).

258. Étain, Antimoine, Arsenic et Alcalis fixes.

On calcine la substance à analyser préalablement mélangée avec du chlorhydrate d'ammoniaque; l'étain, l'antimoine et l'arsenic se volatilisent. (Voy. 229, page 320, la description du procédé.) Les alcalis restent à l'état de chlorures, et peuvent ainsi être déterminés avec beaucoup d'exactitude.

259. Plomb et Alcalis.

On précipite le plomb par l'acide sulfurique. La séparation est exacte quand on observe les précautions qui ont été indiquées au dosage du sulfate de plomb (101).

260. Argent et Alcalis.

On précipite l'argent, comme à l'ordinaire, par l'acide chlorhydrique (106, 1°).

261. Mercure et Alcalis.

Quand le mercure est au minimum, on le précipite par l'acide chlorhydrique, et on le dose à l'état de protochlorure (111). La séparation des alcalis fixes peut être effectuée dans tous les cas par voie sèche. On détermine alors le mercure par différence, ou directement, après l'avoir condensé (110, 2°).

Séparation des métaux du cinquième groupe d'avec les métaux du troisième groupe.**A. — MÉTHODE GÉNÉRALE**

262. La séparation de ces métaux s'effectue de la même manière que celle des terres alcalines d'avec les métaux du troisième groupe (233). On ajoute à la solution un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, après avoir saturé, par l'ammoniaque, la majeure partie de l'acide libre. Le précipité contient tous les métaux du troisième groupe (nickel, cobalt, fer, zinc, manganèse, chrome, aluminium), les uns à l'état de sulfure, les autres (chrome, aluminium), à l'état d'oxydes hydratés ou de phosphates. Pour que la précipitation du nickel soit complète, il faut observer les précautions qui ont été indiquées au dosage de ce métal (162, 2°). Le précipité doit être lavé rapidement, sans interruption, et, autant que possible, à l'abri du contact de l'air, avec de l'eau chaude contenant un peu de sulfhydrate d'ammoniaque.

Les alcalis sont dans la liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage; on l'acidifie par l'acide chlorhydrique, on la chauffe pendant quelque temps, et après avoir séparé le soufre par le filtre, on l'évapore à siccité. On calcine ensuite le résidu pour chasser les sels ammoniacaux, et l'on sépare la potasse et la soude par les procédés ordinaires (249).

Quand un composé ammoniacal fait partie de la substance à analyser, on peut, dans bien des cas, le chasser par la calcination et en déterminer la quantité par différence. Toutefois, ce procédé ne peut pas être employé lorsque le fer, le zinc et l'alumine sont en présence du chlorhydrate d'ammoniaque; car, sous l'influence de la chaleur, ce sel réagit sur les oxydes de ces métaux et les volatilise partiellement à l'état de chlorures. Cet effet se produit surtout (pour le zinc) si la matière n'est pas préservée du contact de l'air pendant la calcination. Dans ces circonstances, le nickel et le cobalt sont réduits à l'état métallique; le manganèse est transformé en un mélange de chlorure et d'oxyde intermédiaire. (M. H. ROSE.)

Quand la calcination directe ne convient pas pour déterminer la quantité du composé ammoniacal, on dose à part l'ammoniaque par les liqueurs titrées (251, 3°, et 252).!

B. — MÉTHODES SPÉCIALES

263. **Nickel, Cobalt et Alcalis fixes.**

On chauffe la substance d'abord dans un courant de gaz chlorhydrique pour transformer tous les métaux en chlorures, puis dans un courant d'hydrogène où les chlorures de nickel et de cobalt sont réduits à l'état métallique. Le pro-

cédé a été décrit plus haut pour la séparation du nickel et du cobalt d'avec le manganèse (178, 3°).

264. Fer et Alcalis fixes.

On précipite le fer par l'ammoniaque (165, 1°). On peut aussi transformer ces métaux en nitrates et chauffer le mélange à une température de 200 à 250 degrés jusqu'à ce que le nitrate de fer soit complètement décomposé. Le résidu, traité par l'eau, ne cède à ce liquide que les nitrates de potasse et de soude qui n'ont pas éprouvé d'altération. (M. H. DEVILLE.)

265. Zinc et Alcalis.

On précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré dans la solution des acétates de ces métaux (174).

266. Manganèse et Alcalis.

La séparation du manganèse d'avec les alcalis s'effectue très-bien par le sulfhydrate d'ammoniaque (262, Méthode générale). Elle peut également être opérée d'après les procédés décrits plus haut pour séparer le manganèse d'avec le nickel, ou la magnésie (176, 1°).

267. Alumine et Alcalis fixes.

On chauffe le mélange des nitrates à la température de 200 à 250 degrés, jusqu'à ce que le nitrate d'alumine soit complètement décomposé; puis on traite la matière par l'eau pour séparer les nitrates alcalins du résidu d'alumine. (M. H. DEVILLE.)

268. Alumine, Chrome et Alcalis fixes.

Après avoir ajouté à la solution une assez grande quantité de chlorhydrate d'ammoniaque, on la sursature par l'ammoniaque caustique, on chauffe longtemps le mélange, puis on recueille sur un filtre le précipité d'alumine et d'oxyde de chrome. Le liquide filtré contient la potasse et la soude; on l'évapore à sec et on calcine le résidu pour chasser les sels ammoniacaux. La séparation de la potasse et de la soude est ensuite effectuée par les procédés ordinaires (249).

Séparation des métaux du cinquième groupe d'avec les métaux du quatrième groupe.

(Alcalis et terres alcalines.)

A. — MÉTHODE GÉNÉRALE

269. Pour séparer les alcalis fixes (potasse et soude) d'avec les terres alcalines (baryte, strontiane, chaux et magnésie), on mélange la solution des chlorures de ces métaux avec du chlorhydrate d'ammoniaque, à moins qu'elle ne soit fort acide, puis avec de l'ammoniaque en excès. Le chlorhydrate d'ammoniaque est en quantité suffisante lorsque la liqueur est limpide; on ajoute alors du carbonate d'ammoniaque en léger excès, on couvre le vase et on l'abandonne au repos, pendant douze heures, dans un endroit modérément chaud. Par là, les carbonates de baryte, de strontiane et de chaux sont précipités; la magnésie et les alcalis restent dans la dissolution (1). On recueille le précipité sur

(1) La solution peut retenir des *traces* de chaux et de baryte, les carbonates de ces bases n'étant pas absolument insolubles dans un liquide très-chargé de sels ammoniacaux. Quand il s'agit d'une analyse

un filtre, on le lave avec une eau légèrement ammoniacale, puis on le dissout dans l'acide chlorhydrique, et on traite la solution d'après le procédé décrit plus haut (218).

La séparation de la magnésie d'avec les alcalis est effectuée comme il suit : on évapore la liqueur filtrée dans une capsule de platine, on chasse les sels ammoniacaux par la calcination, puis on redissout le résidu et on ajoute de l'acide sulfurique en quantité suffisante pour transformer les bases en sulfates (1). Il faut de nouveau évaporer à sec, recueillir le résidu dans un creuset de platine et chasser l'excès d'acide sulfurique par une calcination modérée. Pour convertir les bisulfates alcalins en sulfates neutres, il est nécessaire de mettre sur la matière chauffée un fragment de carbonate d'ammoniaque (244, 1°).

Après le refroidissement on pèse les trois sulfates. Ce mélange de sulfates de magnésie, de potasse et de soude est redissous dans l'eau. On verse dans la solution de l'acétate de baryte (entièrement exempt de chlorure) jusqu'à ce qu'il cesse de la précipiter; puis on chauffe le mélange, on laisse déposer et on sépare le sulfate de baryte par le filtre. Le liquide filtré contient les trois bases à l'état d'acétates, de l'acétate de baryte ajouté en excès. On évapore à sec et on calcine le résidu dans une capsule de platine.

très-rigoureuse, on ajoute au liquide, séparé du précipité, une ou deux gouttes d'acide sulfurique, puis un peu d'oxalate d'ammoniaque. S'il se forme un précipité, on attend qu'il se soit rassemblé, on le recueille ensuite sur un filtre, et, lorsqu'il est bien lavé, on le traite par l'acide chlorhydrique étendu qui dissout l'oxalate de chaux et laisse le sulfate de baryte.

(1) L'élimination du sulfate d'ammoniaque par la calcination présentant des difficultés, il ne faut pas ajouter l'acide sulfurique avant d'avoir expulsé le chlorhydrate d'ammoniaque.

Cette calcination a pour effet de transformer les acétates en carbonates; selon le degré de chaleur, le carbonate de magnésie perd complètement ou en partie son acide carbonique. Le résidu doit être épuisé par l'eau bouillante, qui ne dissout que les carbonates de potasse et de soude (1). Pour doser et séparer ces deux bases, on les transforme en chlorures ou en sulfates après l'évaporation de la solution (249).

La partie du résidu insoluble dans l'eau est un mélange de magnésie et de carbonate de baryte : il faut la dissoudre dans de l'acide chlorhydrique étendu, ajouter à la solution assez d'acide sulfurique pour convertir les deux bases en sulfates, et séparer par le filtre le sulfate de baryte précipité. On a ainsi une solution ne contenant que du sulfate de magnésie et un peu d'acide sulfurique libre; on l'évapore à sec et on pèse le résidu après une légère calcination (222, 1°). Si l'on ajoute au poids du sulfate de magnésie le poids, calculé ou directement obtenu, des sulfates de potasse et de soude, on doit retrouver le poids des sulfates déterminé avant la séparation.

Il existe d'autres méthodes pour séparer la magnésie d'avec les alcalis; les plus importantes seront décrites plus loin (273).

Les procédés par lesquels on détermine l'ammoniaque en présence des alcalis fixes conviennent également quand les terres alcalines font partie de la matière à analyser.

(1) Il ne faut pas prolonger le lavage plus qu'il n'est nécessaire, la magnésie et le carbonate de baryte n'étant pas absolument insolubles dans l'eau.

B. — MÉTHODES SPÉCIALES

270. Baryte et Alcalis fixes.

On ajoute à la solution de l'acide sulfurique en quantité suffisante pour précipiter la baryte et pour transformer les alcalis fixes en sulfates. On recueille le précipité de sulfate de baryte et on le dose comme à l'ordinaire (214, 1°). Le liquide filtré est évaporé à sec; il faut ensuite calciner le résidu en présence d'un fragment de carbonate d'ammoniaque pour convertir les bisulfates alcalins en sulfates neutres (246, 1°). La séparation est tout à fait rigoureuse par ce procédé.

271. Strontiane et Alcalis.

La strontiane, de même que la baryte, peut être précipitée par l'acide sulfurique (213, 1°). Il ne faut, cependant, avoir recours à ce mode de séparation, que lorsqu'on a un motif pour ne pas précipiter la strontiane par le carbonate d'ammoniaque.

272. Chaux et Alcalis.

Le meilleur procédé pour séparer rigoureusement la chaux d'avec les alcalis fixes consiste à la précipiter par l'oxalate d'ammoniaque (216, 3°). Pour déterminer les alcalis dans la liqueur séparée du précipité d'oxalate de chaux, on l'évapore à sec; mais, avant de calciner le résidu, il faut ajouter de l'acide chlorhydrique pour décomposer l'oxalate d'ammoniaque (1). On chasse ensuite les sels ammoniacaux par

(1) L'oxalate d'ammoniaque réagit pendant la calcination sur les chlorures alcalins et les transforme partiellement en carbonates, à

la chaleur et on soumet le résidu fixe au traitement précédemment décrit (249).

273. Magnésie et Alcalis.

Parmi les divers procédés à l'aide desquels on sépare la magnésie d'avec les alcalis fixes, nous indiquerons les suivants, qui donnent les meilleurs résultats.

1^o PROCÉDÉ DE BERZELIUS. — Ce procédé est fondé sur la transformation du chlorure de magnésium en magnésie quand il est chauffé avec de l'oxyde de mercure. Voici comment on opère : on évapore à sec la solution contenant les chlorures de potassium, de sodium et de magnésium, et on calcine modérément le résidu, dans un creuset de platine couvert, pour expulser les sels ammoniacaux. Après le refroidissement on traite la matière par l'eau bouillante, on ajoute un excès de bioxyde de mercure pur, réduit en poudre impalpable par lévigation, et on évapore le mélange à une très-douce chaleur. Quand le résidu est parfaitement sec, il faut couvrir le creuset, élever graduellement la température et chauffer au rouge jusqu'à ce que tout le mercure soit volatilisé (1).

Le produit de la calcination doit être épuisé par l'eau bouillante pour dissoudre les chlorures de potassium et de

moins que le mélange ne contienne beaucoup de chlorhydrate d'ammoniaque.

(1) Pour se mettre à l'abri des vapeurs mercurielles, cette calcination doit être faite sous le manteau d'une cheminée qui tire bien. Un trop grand excès d'oxyde de mercure est d'ailleurs à éviter ; 3 grammes sont plus que suffisants pour transformer en magnésie 1 gramme de chlorure de magnésium. Quand la solution ne contient pas des sels ammoniacaux, il est inutile de l'évaporer à siccité, on la mélange avec l'oxyde de mercure après l'avoir réduite à un petit volume.

sodium. La magnésie insoluble est recueillie sur un filtre, puis desséchée, calcinée et pesée. Dans la liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage, on détermine les métaux alcalins d'après les procédés ordinaires.

2° PROCÉDÉ DE M. LIEBIG. — A la liqueur, entièrement exempte de sels ammoniacaux et aussi neutre que possible, on ajoute une solution de baryte caustique (ou de sulfure de baryum), jusqu'à ce que ce réactif cesse de la précipiter. On porte le mélange à l'ébullition et on sépare par le filtre le précipité *a* de la liqueur *b*.

Le précipité *a* est de l'hydrate de magnésie, pur ou mélangé à du sulfate de baryte, suivant que les bases étaient unies aux acides chlorhydrique et nitrique, ou à l'acide sulfurique. On le lave avec soin à l'eau bouillante, puis on le traite par l'acide sulfurique étendu pour dissoudre la magnésie. Cette base est dosée à l'état de sulfate par l'évaporation directe du liquide, ou à l'état de pyrophosphate, après précipitation par le phosphate de soude en présence du chlorhydrate d'ammoniaque.

La liqueur *b* contient les alcalis (à l'état caustique ou combinés aux acides chlorhydrique et nitrique) et de la baryte. Il faut ajouter à cette solution de l'acide sulfurique en quantité suffisante pour transformer toutes les bases en sulfates; puis chauffer, séparer le précipité de sulfate de baryte et déterminer les alcalis dans le liquide filtré.

Au lieu de baryte, on peut ajouter du lait de chaux à la solution pour précipiter la magnésie, faire bouillir et filtrer. On a alors à séparer la chaux d'avec la magnésie dans le précipité (225), et d'avec les alcalis dans le liquide filtré (272).

3° PROCÉDÉ DE M. DEVILLE. — Les bases doivent être

combinées à l'acide nitrique. On calcine modérément le mélange des nitrates dans une capsule de platine, on verse sur la matière un peu d'eau, on ajoute de l'acide oxalique pur et cristallisé, puis on évapore. L'acide nitrique se dégage, plus tard les parois de la capsule se recouvrent d'acide oxalique sublimé. On détruit alors les oxalates par la calcination, on reprend ensuite par l'eau bouillante pour dissoudre les carbonates alcalins et les séparer du carbonate de magnésie pur qui reste pour résidu.

II

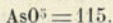
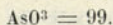
DOSAGE ET SÉPARATION DES ACIDES ET DES CORPS
NON MÉTALLIQUES.

PREMIER GROUPE.

Ces acides sont précipités de leurs solutions neutres par l'acétate de baryte.

Acides arsénieux, arsénique, chromique, sulfurique, phosphorique, borique, fluorhydrique, carbonique, oxalique et silicique.

ACIDES DE L'ARSENIC.



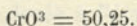
DOSAGE.

274. Tout ce qui est relatif au dosage des acides de l'arsenic et à la séparation de ces acides d'avec les bases des différents groupes, a été exposé dans la section consacrée aux métaux.

SÉPARATION.

275. On sépare les acides arsénieux et arsénique d'avec tous les acides, en faisant passer dans la liqueur acidifiée un courant d'hydrogène sulfuré qui ne précipitera que l'arsenic (95, 4°). Si l'acide chromique est en présence des acides de l'arsenic, il faut commencer par le réduire comme il sera dit ci-après (276, 1°); sans cela la réduction serait effectuée par l'hydrogène sulfuré, et le précipité de sulfure serait alors mélangé avec du soufre libre.

ACIDE CHROMIQUE.



276. L'acide chromique peut être précipité et dosé sous la forme de chromate de plomb ($\text{PbO}, \text{CrO}^3 \times 0,3128 = \text{CrO}^3$). Le plus fréquemment on détermine cet acide en le transformant préalablement en oxyde de chrome; le poids trouvé de l'oxyde de chrome multiplié par 1,309 donne celui de l'acide chromique.

1° **Dosage à l'état d'oxyde de chrome.** — On transforme l'acide chromique en oxyde de chrome par l'action de divers corps réducteurs sur la solution, ou par la calcination du chromate de protoxyde de mercure.

a. Réduction de l'acide chromique. — On chauffe la solution du chromate préalablement mélangée avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool; la réduction de l'acide chromique s'effectue complètement, et la liqueur ne tarde pas

à prendre la coloration verte des sels de chrome. Il faut alors expulser par la chaleur les dernières traces d'alcool, puis précipiter l'oxyde de chrome par l'ammoniaque (190, 1°). Ce mode de réduction convient surtout aux solutions suffisamment concentrées ; quand elles sont très-étendues, c'est par l'hydrogène sulfuré ou l'acide sulfureux que l'on transforme le mieux l'acide chromique en oxyde de chrome. Avant de précipiter par l'ammoniaque une liqueur traitée par l'hydrogène sulfuré, il est nécessaire de l'abandonner pendant longtemps dans un endroit chaud et de la filtrer lorsque le soufre s'est complètement déposé.

b. Calcination du chromate de mercure. — La solution du chromate doit être neutre ou ne contenir que très-peu d'acide nitrique libre. On la précipite par le nitrate de protoxyde de mercure. Le précipité rouge, assez volumineux, de chromate de mercure, doit être recueilli sur un filtre et lavé avec une solution étendue de nitrate de mercure. Il faut ensuite le dessécher, puis le calciner dans un creuset de platine. Le résidu, d'un beau vert, est de l'oxyde de chrome pur ; on le pèse après le refroidissement (M. H. ROSE).

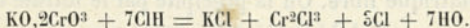
2° Dosage à l'état de chromate de plomb. — On mélange la dissolution avec de l'acide acétique si elle est neutre, ou avec de l'acétate de soude en excès si elle contient un acide libre, et on précipite ensuite l'acide chromique par l'acétate de plomb neutre. Le précipité doit être lavé, desséché et calciné modérément. On peut aussi le recueillir sur un filtre taré et le peser après dessiccation complète à 100°.

3° Méthode indirecte. — L'acide chromique et l'acide oxalique réagissent mutuellement quand ils sont en pré-

sence; il se produit de l'oxyde de chrome et de l'acide carbonique : $2\text{CrO}^3 + 3\text{C}^2\text{O}^3 = \text{Cr}^2\text{O}^3 + 6\text{CO}^2$.

Cette équation montre que la quantité d'acide chromique se déduit facilement de celle de l'acide carbonique dégagé ($\text{CO}^2 \times 0,77 = \text{CrO}^3$). Le procédé de dosage fondé sur la réaction précédente ne diffère pas de celui qui sera décrit pour la détermination de l'acide oxalique (329, 3^o).

4^o Dosage par les liqueurs titrées. — Quand on fait bouillir un chromate avec de l'acide chlorhydrique très-concentré, l'acide chromique se transforme en sesquichlorure de chrome; la moitié de l'oxygène contenu dans cet acide se portant alors sur l'acide chlorhydrique met en liberté une quantité équivalente de chlore :



C'est-à-dire que 2 équivalents d'acide chromique dégagent 3 équivalents de chlore. Si l'on condense le chlore dans une solution d'iodure de potassium, il se substituera à l'iode : $\text{KI} + \text{Cl} = \text{KCl} + \text{I}$, et pour déterminer la quantité d'acide chromique il suffira alors de doser l'iode devenu libre (381 parties d'iode représentent 101,6 parties d'acide chromique : $\text{I} \times 0,266 = \text{CrO}^3$).

Afin que le chlore soit complètement condensé dans la solution d'iodure de potassium, on opère de la manière suivante : on met un poids déterminé de la substance à analyser dans un petit ballon *a* (fig. 71) soufflé à la lampe, d'une capacité d'environ 35 à 40 centimètres cubes, et on ajoute de l'acide chlorhydrique très-concentré, de manière à le remplir aux deux tiers. On fixe alors le ballon au tube à dégagement à l'aide d'un tube en caoutchouc vulcanisé très-épais *b*. Une perte de chlore n'est pas à craindre, car

la réaction n'a pas lieu à froid. On introduit ensuite le tube à dégagement dans le col d'une cornue renversée *d*, d'une capacité de 160 centimètres cubes environ, contenant une solution d'iodure de potassium (1 partie d'iode pour 10 parties d'eau). La boule *c* du tube à dégagement, et les renflements *e* et *e'* du col de la cornue, ont pour objet de prévenir l'absorption du liquide. Puis, on chauffe le ballon;

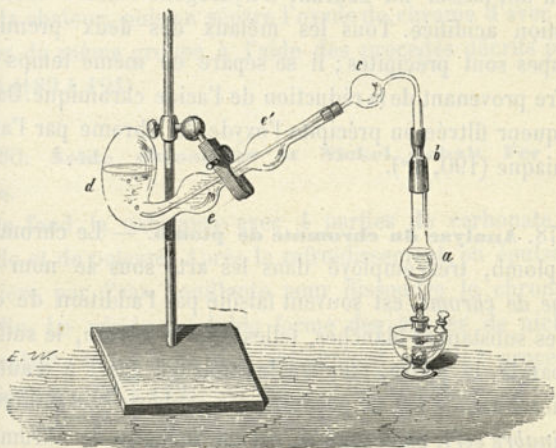


Fig. 71.

il suffit de maintenir le liquide en ébullition pendant deux ou trois minutes pour que tout le chlore soit dégagé. Le liquide contenu dans la cornue doit être recueilli dans un vase à précipités; on détermine la quantité d'iode mis en liberté à l'aide d'une solution titrée d'acide sulfureux, comme il sera dit au dosage de l'iode (M. BUNSEN).

SÉPARATION.

a. Séparation d'avec les bases.

277. Acide chromique et métaux des deux premiers groupes.

On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution acidifiée. Tous les métaux des deux premiers groupes sont précipités ; il se sépare en même temps du soufre provenant de la réduction de l'acide chromique. Dans la liqueur filtrée on précipite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque (190, 1°).

278. Analyse du chromate de plomb. — Le chromate de plomb, très-employé dans les arts sous le nom de *jaune de chrome*, est souvent falsifié par l'addition de diverses substances blanches, telles que la céruse, le sulfate de baryte, le plâtre, etc. On le mélange aussi à d'autres matières dans le but de produire des couleurs particulières ; le *cinabre vert*, par exemple, est un mélange de chromate de plomb et de bleu de Prusse récemment précipité. — Le jaune de chrome pur se dissout dans une lessive de potasse caustique sans laisser de résidu. L'analyse de ce composé se fait très-simplement à l'aide du procédé suivant : On fait bouillir le chromate avec un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool ; par là, il se transforme en chlorure de plomb et en sesquichlorure de chrome qui reste en dissolution. On recueille le chlorure de plomb sur un filtre et on le lave à l'alcool. On ajoute un peu d'acide sulfurique à la liqueur filtrée ; s'il se forme un précipité de sulfate de plomb, il

faut le séparer et en tenir compte. On expulse ensuite l'alcool par la chaleur, puis on précipite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque (M. WÈHLER).

279. Acide chromique et métaux du troisième groupe.

On réduit l'acide chromique par l'ébullition avec un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, on chasse l'alcool par la chaleur, puis on sépare l'oxyde de chrome d'avec les bases du même groupe à l'aide des procédés décrits plus haut (189 à 194).

280. Acide chromique et Nickel, Cobalt, Fer ou Zinc.

On fond la substance avec 4 parties de carbonate de soude et de potasse. Après le refroidissement, on épuise la matière par l'eau bouillante pour dissoudre le chromate alcalin. Le résidu insoluble formé des oxydes de nickel, de cobalt, de fer et de zinc, est analysé par les procédés ordinaires (170 à 173).

281. Acide chromique et Manganèse.

On fond, comme ci-dessus, la substance à analyser avec du carbonate de soude, mais il faut éviter le contact de l'air. Dans ce but, on introduit le mélange dans un tube à boule et l'on fait passer un courant d'acide carbonique pendant la fusion (M. FRESSENIUS).

282. Acide chromique et Alumine.

On ajoute de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque à la solution et l'on sépare le précipité d'alumine dans

la liqueur filtrée. On précipite ensuite l'acide chromique par l'acétate de plomb ou le nitrate de protoxyde de mercure; on peut aussi réduire l'acide chromique et précipiter l'oxyde de chrome par l'ammoniaque (190, 1°).

283. Acide chromique et oxyde de chrome.

Quand ces deux corps sont en présence dans une solution, on précipite d'abord l'acide chromique par l'acétate de plomb ou le nitrate de protoxyde de mercure. Il faut ensuite éliminer dans la liqueur filtrée le plomb ou le mercure par l'hydrogène sulfuré, puis précipiter l'oxyde de chrome par l'ammoniaque (190, 1°). Le chromate neutre d'oxyde de chrome perd de l'oxygène par la calcination et laisse pour résidu de l'oxyde de chrome pur; la perte de poids représente la moitié de l'oxygène de l'acide chromique ($O \times 4,237 = CrO^3$).

284. Acide chromique et métaux du quatrième groupe.

On fait fondre la substance à analyser avec 4 parties de carbonate double de soude et de potasse, et l'on traite ensuite la matière par l'eau bouillante. Le chromate alcalin dissous est séparé, par le filtre, des carbonates alcalino-terreux insolubles; ce résidu retient une certaine quantité de carbonate alcalin. On peut également faire bouillir la substance avec un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, puis séparer l'oxyde de chrome d'avec les métaux alcalino-terreux (244).

285. Acide chromique et métaux du cinquième groupe.

Pour séparer l'acide chromique d'avec les alcalis fixes, on ajoute à la solution de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, puis on chauffe le mélange (276, 1°. a). Après avoir éliminé l'alcool par la chaleur, on précipite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque. Les alcalis se trouvent dans la liqueur filtrée.

La détermination de l'acide chromique dans les chromates d'ammoniaque s'effectue par la simple calcination; le résidu est de l'oxyde de chrome pur.

b. Séparation d'avec les acides.

286. Acide chromique et acides de l'arsenic.

Après avoir transformé l'acide chromique en oxyde de chrome, en faisant bouillir la solution mélangée avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, on chasse par la chaleur l'excédant d'alcool, puis on précipite l'arsenic par l'hydrogène sulfuré (95, 4°). Dans la liqueur filtrée, on précipite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque (190, 1°); le poids de l'oxyde de chrome, multiplié par 1,3137, fait connaître celui de l'acide chromique.

ACIDE SULFURIQUE.

$$SO^3 = 40.$$

DOSAGE.

287. L'acide sulfurique est toujours précipité et dosé sous la forme de sulfate de baryte, BaO,SO^3 , que l'on pèse directement ou dont on évalue le poids par les liqueurs titrées.

1° Dosage à l'état de sulfate de baryte. — Quand la solution est neutre ou alcaline, on l'acidifie avec de l'acide chlorhydrique, on la porte à l'ébullition et on la mélange ensuite avec un léger excès de chlorure de baryum. Le précipité est traité comme il a été dit au dosage du baryum (214, 1°). Le poids du sulfate de baryte, multiplié par 0,3433, donne celui de l'acide sulfurique (SO^2).

Généralement, c'est avec le chlorure de baryum que l'on précipite l'acide sulfurique. Quand on a un motif pour ne pas introduire des chlorures dans la solution, on substitue à ce sel le nitrate ou l'acétate de baryte. Toutefois, il faut, autant que possible, éviter l'emploi du nitrate de baryte, car le sulfate de baryte, en se précipitant, entraîne ce sel et ne le cède que difficilement à l'eau de lavage. Dans tous les cas, quel que soit le réactif employé, il ne faut suspendre le lavage du précipité que lorsque le liquide qui filtre n'est plus du tout troublé par l'acide sulfurique.

Après la pesée, il est utile de vérifier si le sulfate de baryte est entièrement exempt de sels de baryte solubles. Dans ce but, on humecte avec de l'acide chlorhydrique la matière contenue dans le creuset de platine, on ajoute de l'eau, puis on remue le mélange avec un fil de platine, et on le maintient pendant quelque temps à une douce chaleur. On décante ensuite le liquide sur un petit filtre; si le liquide filtré précipite par l'acide sulfurique, on réitère le traitement précédent jusqu'à ce que tout le sel de baryte soluble ait été enlevé. On dessèche alors le résidu, on incinère le filtre dans le creuset, et l'on pèse de nouveau.

2° Dosage par les liqueurs titrées. — Il est d'un grand intérêt pour les arts de pouvoir déterminer rapidement la

quantité des sulfates qui se trouvent dans certains produits livrés au commerce, tels que potasses, sodes, eaux mères des salines, etc. Ce but peut être atteint par l'emploi d'une liqueur titrée de chlorure de baryum. On prépare cette liqueur en dissolvant 26^{gr},02 de chlorure de baryum pur, récemment calciné, et en ajoutant l'eau nécessaire pour que la solution occupe 500 centimètres cubes. La liqueur est alors titrée de manière que 50 centimètres (ou 100 divisions de la burette) précipitent exactement 1 gramme d'acide sulfurique supposé anhydre. Il est bon d'avoir en outre une liqueur décime (1 vol. de la liqueur normale et 9 vol. d'eau.)

Pour faire l'essai, on dissout dans 50 centimètres cubes d'eau, une quantité de la substance représentant à peu près 1 gramme d'acide sulfurique. On introduit 45 centimètres cubes de cette solution dans un ballon de verre, on chauffe à l'ébullition et l'on ajoute peu à peu la solution de chlorure de baryum contenue dans la burette jusqu'à ce qu'elle cesse de précipiter. Il faut ensuite verser dans le ballon les 5 centimètres cubes mis en réserve, faire bouillir le liquide, laisser déposer pendant quelque temps et achever la précipitation avec la liqueur décime. Si l'on a employé, par exemple, 42 centimètres cubes ou 84 div. de la liqueur normale et 12 centimètres cubes ou 24 div. de la liqueur décime, la quantité de la substance soumise à l'essai contient 864 milligr. $(0,84 + 0,024)$ d'acide sulfurique. Ce moyen d'essai laisse à désirer, parce que la limite de la précipitation est difficile à saisir. On évite entièrement cet inconvénient à l'aide du procédé suivant.

PROCÉDÉ DE M. LEVOL. — Ce procédé consiste à précipiter l'acide sulfurique, en présence de l'iodure de potassium,

par une solution titrée de nitrate de plomb. On a ainsi l'avantage d'avoir presque immédiatement une liqueur limpide, car le sulfate de plomb se dépose bien plus vite que le sulfate de baryte; d'un autre côté, l'iodure de potassium, agissant sur le nitrate de plomb, aussitôt que tout l'acide sulfurique est éliminé, permet de saisir nettement la fin de l'opération par la coloration jaune que prend le précipité.

Pour obtenir, sans calcul, l'acide sulfurique en centièmes, on emploie une liqueur contenant, par litre, 41^{gr},3 de nitrate de plomb. Chaque centimètre cube de la solution correspond ainsi à 1 centigramme d'acide sulfurique.

Si la liqueur à analyser est acide, on la sature par la magnésie blanche, dont on sépare l'excès par le filtre; on ajoute ensuite de l'iodure de potassium, puis on y verse, au moyen d'une burette, la solution titrée de nitrate de plomb. On obtient ainsi un précipité jaune qui redevient blanc, par l'agitation, tant qu'il reste encore de l'acide sulfurique dans la liqueur; l'opération n'est terminée que lorsque la coloration jaune persiste.

Cette méthode, d'ailleurs sûre et expéditive, ne peut être employée qu'autant que l'acide sulfurique n'est pas en présence de chlorures ou d'autres substances susceptibles de précipiter le nitrate de plomb.

SÉPARATION.

a. Séparation d'avec les bases.

288. Sulfates solubles dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique.

On précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum,

en opérant comme il a été dit plus haut. La liqueur filtrée contient alors toutes les bases qui étaient unies à l'acide sulfurique et l'excès de chlorure de baryum ajouté; on doit la traiter d'après les procédés qui se rapportent à la séparation du baryum d'avec les autres métaux.

Toutefois, ce procédé ne convient pas quand l'acide sulfurique est en présence de l'étain, car dans les solutions étendues, même quand elles sont fort acides, il se précipite facilement un sous-sulfate d'étain insoluble. Dans ce cas, il vaut mieux ne précipiter l'acide sulfurique qu'après avoir éliminé l'étain par l'hydrogène sulfuré.

289. Acide sulfurique et Plomb.

On chauffe la substance avec 4 parties de carbonate double de soude et de potasse, dans un creuset de porcelaine, jusqu'à ce que le mélange se soit affaissé. Après le refroidissement, on fait digérer la matière frittée avec de l'eau bouillante; ensuite on filtre le liquide qui tient en dissolution l'acide sulfurique combiné aux alcalis, et on lave bien le résidu d'oxyde de plomb. Une petite quantité de plomb se trouve aussi dans le liquide filtré.

Pour précipiter l'acide sulfurique, on sursature avec précaution le liquide par l'acide nitrique, et on ajoute un léger excès de nitrate de baryte. L'oxyde de plomb lavé doit être dissous dans l'acide nitrique; on verse cette solution dans la liqueur séparée du sulfate de baryte, et on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré.

290. Acide sulfurique et Baryte, Strontiane ou Chaux.

On mélange intimement la substance réduite en poudre

impalpable, avec 4 parties de carbonate de soude et de potasse, et l'on fait fondre ce mélange dans un creuset de platine. Par là, il se produit des sulfates alcalins solubles et des carbonates alcalino-terreux insolubles dans l'eau. Pour les séparer, on met le creuset dans une capsule où on le chauffe avec de l'eau bouillante jusqu'à ce que toute la matière fondue en soit détachée; ensuite on le retire et on le lave avec un peu d'eau. Après une ébullition prolongée, quand on ne perçoit plus, avec une baguette de verre, des fragments de matière non attaqués par l'eau, on recueille le résidu insoluble sur un filtre, et on le lave à l'eau bouillante. L'acide sulfurique est déterminé, comme à l'ordinaire, dans la liqueur filtrée. Le résidu insoluble doit être dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, puis traité d'après les procédés de dosage et de séparation des métaux alcalino-terreux.

On peut analyser le *sulfate de chaux*, réduit en poudre, en le faisant bouillir pendant longtemps avec une solution de carbonate de soude ou de potasse. La décomposition finit par être complète; il se fait du carbonate de chaux insoluble et du sulfate de soude ou de potasse qui reste en dissolution (DULONG).

b. Séparation d'avec les acides.

291. Acide sulfurique et acides du premier groupe.

On précipite par le chlorure de baryum la solution préalablement étendue et acidifiée avec de l'acide chlorhydrique. On sépare par le filtre le sulfate de baryte de la solution qui retient tous les autres acides.

Quand l'acide sulfurique est en présence de beaucoup

d'acide chromique, le mieux est de réduire celui-ci en faisant bouillir la substance solide avec de l'acide chlorhydrique très-concentré. La solution étant étendue de beaucoup d'eau, on précipite d'abord l'oxyde de chrome par l'ammoniaque, on le sépare par le filtre, puis on acidifie la liqueur filtrée avec de l'acide chlorhydrique, et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

ACIDE PHOSPHORIQUE.



292. La détermination de l'acide phosphorique présente souvent de grandes difficultés; on est obligé d'avoir recours à des procédés très-différents, suivant la nature des substances en présence desquelles il se trouve. Voici les formes de dosage ou de précipitation les plus usitées :

- 1^o Phosphate de plomb. — On évapore l'acide phosphorique sur de l'oxyde de plomb en excès. L'augmentation de poids donne la quantité d'acide phosphorique.
- 2^o Phosphate de fer basique. — On ajoute une solution de fer et l'on précipite par l'ammoniaque ou par le carbonate de baryte; le peroxyde de fer entraîne l'acide phosphorique.
- 3^o Pyrophosphate de magnésie ($PO^5, 2MgO$). — On précipite l'acide phosphorique sous la forme de phosphate ammoniaco-magnésien et on calcine le précipité.
- 4^o Phosphate d'étain. — On transforme, par l'acide nitrique et en présence du phosphate, une quantité déterminée d'étain en acide stannique. L'excès de poids de l'acide stannique indique la quantité d'acide phosphorique.
- 5^o Phosphate d'argent, $PO^5, 3AgO$, et pyrophosphate, $PO^5, 2AgO$. — On précipite la solution du phosphate tribasique ou du pyrophosphate neutre par le nitrate d'argent. Ce procédé convient surtout pour séparer l'acide phosphorique d'avec les alcalis.

293. La plupart des procédés de dosage énumérés ci-dessus s'appliquent seulement à l'acide phosphorique ordinaire ou tribasique, $\text{PO}_3, 3\text{HO}$. Quand la substance à analyser contient de l'acide pyrophosphorique ou métaphosphorique, il est nécessaire de transformer préalablement ces acides en l'acide phosphorique ordinaire (1). Cette transformation peut être effectuée de deux manières :

1° On fond de la substance, dans un creuset de platine, avec 4 à 5 parties de carbonate double de soude et de potasse, et l'on maintient pendant longtemps la matière en parfaite fusion. Ce procédé convient pour les combinaisons alcalines, et en général pour les substances qui sont complètement désagrégées par la fusion avec les carbonates alcalins; il ne s'applique pas aux métaphosphates ou pyrophosphates de baryte, de strontiane, et surtout de chaux.

2° On fait digérer à chaud la substance, pendant quelques heures, avec un acide fort en assez grande quantité. On se sert, suivant les circonstances, des acides chlorhydrique, nitrique, ou sulfurique; il est nécessaire que l'acide employé forme des sels solubles avec les bases qui se trouvent dans la combinaison. C'est avec l'acide sulfurique que la transformation est le plus rapide; quand on fait usage de cet acide, il ne faut chauffer que bien au-dessous de la température à laquelle il commence à émettre des vapeurs, pour ne pas perdre une partie de l'acide phosphorique.

Lorsque la transformation a été effectuée par l'inter-

(1) Voy., *Anal. qual.* (143), p. 148 et suiv., ce qui est relatif à l'acide phosphorique ordinaire et aux acides pyrophosphorique et métaphosphorique.

médiaire de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique, il ne faut pas, si l'on évapore l'excès d'acide, chauffer le résidu au-dessus de 100° . Une faible calcination suffirait, en effet, pour convertir de nouveau l'acide phosphorique en acide pyrophosphorique. Ainsi, par exemple, si l'on évapore à siccité une solution de phosphate de soude ordinaire en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, le résidu, desséché à 150° , est un mélange de chlorure de sodium et de pyrophosphate acide de soude, $\text{P}_2\text{O}_5, \text{NaO}, \text{HO}$ (M. FRESENIUS).

DOSAGE.

294. Voici la description des principaux procédés à l'aide desquels on détermine l'acide phosphorique :

1^o Dosage à l'état de phosphate de plomb. — Ce mode de dosage peut être employé toutes les fois que l'acide phosphorique qui se trouve dans une solution, n'est en présence d'aucune substance fixe par elle-même, ou susceptible de le devenir en se combinant à l'oxyde de plomb (acides sulfurique, chlorhydrique). Dans ce cas, on évapore la solution dans une petite capsule, exactement pesée, contenant un excès d'oxyde de plomb; on opère d'ailleurs comme pour le dosage de l'acide arsénique (95, 1^o).

Ce procédé a l'avantage d'être très-exact et de s'appliquer également bien aux trois modifications de l'acide phosphorique (acides phosphorique tribasique, pyrophosphorique, métaphosphorique).

2^o Dosage à l'état de phosphate de fer basique. —
a. On opère exactement comme pour le dosage de l'acide

arsénique sous la forme d'arséniate de fer basique (95,3°). Si la solution ne contient que des alcalis, en fait de bases, on précipite le fer ajouté par l'ammoniaque; dans le cas contraire, on le précipite par le carbonate de baryte. L'ammoniaque ne doit pas être ajoutée en trop grand excès, car elle enlève facilement au précipité une partie de l'acide phosphorique.

b. On verse dans la liqueur un volume déterminé d'une solution de perchlorure de fer d'un titre connu, on neutralise la majeure partie de l'acide libre par la potasse, on ajoute de l'acétate de soude en excès, et l'on fait bouillir le mélange. Par là, il se forme un précipité coloré en rouge brun, quand le perchlorure de fer a été ajouté en quantité suffisante. Ce précipité est un mélange de sous-phosphate et de sous-acétate de fer, et contient la totalité du fer et de l'acide phosphorique qui se trouvent dans la solution. Il faut maintenir le liquide en ébullition pendant quelque temps, filtrer sans le laisser refroidir, et laver le précipité à l'eau bouillante. Après complète dessiccation, on incinère le filtre à part et on calcine le précipité dans un creuset de platine, en favorisant l'accès de l'air. On humecte ensuite le résidu pesé avec de l'acide nitrique concentré, on évapore à sec à une douce chaleur, puis on calcine de nouveau. Si l'on constate une augmentation de poids, on réitère ce traitement jusqu'à ce qu'elle cesse d'avoir lieu. La différence entre le poids du résidu et le poids du peroxyde de fer ajouté, donne la quantité d'acide phosphorique (M. FRESENIUS).

3° Dosage à l'état de pyrophosphate de magnésic. — A la liqueur contenant l'acide phosphorique à précipiter, on ajoute un mélange de sulfate de magnésic, de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque caustique, jusqu'à ce qu'il

cesse de la précipiter (1). On laisse déposer pendant douze heures au moins, dans un endroit chaud, puis on filtre et on lave le précipité avec de l'ammoniaque étendu de trois à quatre fois son volume d'eau. Le lavage est terminé quand le chlorure de baryum ne détermine pas le plus léger trouble dans le liquide filtré préalablement additionné d'acide chlorhydrique. Après complète dessiccation, on transforme par la calcination le phosphate ammoniaco-magnésien en pyrophosphate de magnésie ; on opère comme il a été dit au dosage de la magnésie (230, 2°).

Le pyrophosphate de magnésie, multiplié par 0,644, donne le poids de l'acide phosphorique.

Ce procédé ne s'applique qu'au dosage de l'acide phosphorique tribasique ; il fournit d'ailleurs des résultats très-exacts (M. FRESENIUS).

4° Dosage par l'étain métallique. — Le procédé suivant s'applique au dosage de l'acide phosphorique dans toute substance que l'acide nitrique dissout sans laisser de résidu. On traite une quantité déterminée d'étain, en présence de la substance à analyser, par un excès d'acide nitrique bouillant. L'étain doit être pur ; si l'on fait usage de celui du commerce, il faut, par une expérience directe, déterminer la quantité d'acide stannique qu'il fournit. Quand l'étain est entièrement transformé en acide stannique, on lave la matière, puis on la dessèche et on la calcine. Il faut avoir soin de favoriser l'accès de l'air pendant la calcination

(1) Ce mélange doit être tout à fait limpide, mais il faut éviter un trop grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque ; il est bon de le préparer à l'avance. Dans le cas où le liquide n'exhalerait pas, après la précipitation, une forte odeur ammoniacale, il faudrait ajouter une quantité d'ammoniaque plus considérable.

et d'éviter toute réduction de l'acide stannique. Le résidu étant hygroscopique doit être pesé immédiatement après le refroidissement. L'étain, en se transformant en acide stannique, a fixé tout l'acide phosphorique qui se trouvait dans la combinaison; il suffit, pour connaître la quantité de cet acide, de retrancher du poids total du résidu le poids connu de l'acide stannique (M. REYNOSO).

SÉPARATION.

a. Séparation d'avec les bases.

295. — Acide phosphorique et métaux du premier et du deuxième groupe.

On dissout la substance dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide nitrique (plomb, argent, mercure au minimum), et l'on précipite la solution par l'hydrogène sulfuré. Le précipité, recueilli sur un filtre, est soumis au traitement décrit pour la séparation des métaux du premier et du deuxième groupe. Dans le liquide filtré, on précipite l'acide phosphorique sous la forme de phosphate ammoniaco-magnésien. S'il n'y a que de l'acide nitrique en présence de l'acide phosphorique, on peut évaporer la solution sur une quantité pesée d'oxyde de plomb.

S'agit-il de séparer l'acide phosphorique d'avec le *plomb* ou l'*argent*, il est plus simple de dissoudre la substance, dans l'acide nitrique, et de précipiter le plomb par l'acide sulfurique, ou l'argent par l'acide chlorhydrique.

296. Acide phosphorique et Nickel, Cobalt, Fer, Zinc, ou Manganèse.

1° On fond la substance avec du carbonate double de soude

et de potasse, ou avec du carbonate de soude seul, si elle contient du manganèse. La matière doit être maintenue pendant longtemps en parfaite fusion : après le refroidissement, on la traite par l'eau bouillante. On a ainsi une solution contenant l'excès des carbonates alcalins, et tout l'acide phosphorique combiné à la soude ; elle doit être traitée d'après les procédés décrits plus bas (304).

Le résidu insoluble des oxydes métalliques retient une certaine quantité d'alcali que les lavages ne peuvent enlever ; il faut le dissoudre dans un acide et déterminer directement les métaux par les procédés ordinaires.

Quand le manganèse fait partie de la substance à analyser, la liqueur alcaline peut contenir des traces de permanganate ; on les détruit facilement avec un peu d'hydrogène sulfuré.

2° Le procédé suivant est ordinairement employé pour séparer l'acide phosphorique d'avec le fer, le manganèse et le cobalt. On dissout la substance dans l'acide chlorhydrique, on sursature la solution par l'ammoniaque, puis on ajoute un excès de sulphydrate d'ammoniaque, on bouche le ballon et on laisse digérer pendant vingt-quatre heures dans un endroit chaud. Par là, les oxydes précipités se transforment complètement en sulfures insolubles, tandis que l'acide phosphorique se combine à l'ammoniaque et passe dans la solution (1). Quand toute teinte verte a disparu, et que le liquide est seulement coloré en jaune par l'excédant du réactif, on recueille le précipité sur un filtre et on le lave immédiatement et sans interruption avec de l'eau chaude additionnée d'un peu de sulphydrate d'ammoniaque. Comme le sulfure

(1) La solution à analyser ne doit pas contenir des terres alcalines (baryte, chaux), car elles resteraient dans le précipité sous forme de phosphates.

de fer a une grande tendance à passer dans les eaux de lavage, qui se colorent alors en vert, il faut éviter, autant que possible, le contact de l'air et couvrir pendant la filtration l'entonnoir avec une plaque de verre.

Les sulfures métalliques sont traités par les méthodes ordinaires. Pour déterminer l'acide phosphorique, on ajoute directement au liquide filtré un excès de sulfate de magnésie; la décomposition préalable du sulfhydrate d'ammoniaque, par un acide, n'est pas nécessaire. Le pyrophosphate de magnésie obtenu dans ces circonstances contient toujours des traces de fer.

Ce procédé ne convient pas pour la séparation du nickel, ce métal n'étant pas précipité d'une manière complète par le sulfhydrate d'ammoniaque.

297. Acide phosphorique et Fer.

L'acide phosphorique peut être séparé du fer, à l'aide des procédés suivants :

1° On traite la solution par le sulfite de soude, pour réduire le fer au minimum, puis on ajoute un excès de potasse caustique et l'on fait bouillir le mélange jusqu'à ce que le précipité soit devenu noir et pulvérulent. Il est alors formé d'hydrate de fer intermédiaire, F^3O^4 , entièrement exempt d'acide phosphorique. On le recueille sur un filtre et on le lave à l'eau bouillante. L'acide phosphorique est ensuite précipité, dans le liquide filtré, sous la forme de phosphate ammoniaco-magnésien (M. FRESENIUS).

2° On dissout la substance à analyser dans l'acide chlorhydrique et on y ajoute une solution contenant un poids exactement connu d'alumine. Après avoir saturé par la potasse la majeure partie de l'acide libre, on traite le mé-

lange par l'hyposulfite de soude, en opérant comme il a été dit pour la séparation du fer d'avec l'alumine (185, 4°). Dans ces conditions, l'alumine entraîne tout l'acide phosphorique. Si l'on retranche du poids du précipité l'alumine ajoutée, la différence fera connaître la quantité d'acide phosphorique. Pour contrôler cette détermination, on dose ensuite le fer dans la liqueur séparée du précipité d'alumine (G. CHANCEL).

298. **Acide phosphorique et Alumine.**

Cette séparation présente des difficultés, car le phosphate d'alumine se comporte, à l'égard de la potasse et de plusieurs autres réactifs, absolument comme l'alumine pure. Parmi les divers procédés proposés, nous indiquerons les suivants, qui donnent les meilleurs résultats.

1° PROCÉDÉ DE BERZELIUS. — La substance à analyser, réduite en poudre impalpable, est intimement mélangée, dans un creuset de platine, avec de la silice artificielle et du carbonate de soude. Pour 2 parties d'alumine phosphatée, on prend 1 partie $\frac{1}{2}$ de silice, et 6 parties de carbonate de soude. Ce mélange doit être calciné au rouge blanc pendant une demi-heure; quand il a été fait dans les proportions indiquées ci-dessus, il s'agglutine et ne fond pas, mais la décomposition n'en est pas moins complète. Après le refroidissement on traite la matière par l'eau; on ajoute du carbonate d'ammoniaque en excès et on laisse digérer quelque temps, puis on filtre et on lave le résidu. Le liquide filtré contient tout l'acide phosphorique uni à la soude, et l'excès de carbonate de soude employé; l'alumine, combinée à la silice, forme le résidu insoluble.

La carbonate d'ammoniaque a pour effet de précipiter, de la solution, un peu de silice qui s'y trouve à l'état de silicate

de soude. Toutefois, il est préférable de sursaturer le liquide par l'acide chlorhydrique, de l'évaporer presque à sec, de reprendre ensuite le résidu par l'eau, et de séparer, à l'aide du filtre, la silice devenue insoluble. La volatilisation d'une partie de l'acide phosphorique n'est pas à craindre, si l'évaporation a été terminée au bain-marie.

On précipite l'acide phosphorique que contient le liquide filtré par un mélange de sulfate de magnésie, de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque caustique.

Pour isoler l'alumine de la silice, on arrose le résidu lavé avec de l'acide chlorhydrique, et l'on évapore le tout à siccité complète dans une capsule de platine ou de porcelaine. Il faut ensuite humecter uniformément la matière sèche avec un peu d'acide chlorhydrique, après quelque temps ajouter de l'eau, séparer par le filtre la silice insoluble, et finalement précipiter l'alumine dissoute par le carbonate ou le sulfhydrate d'ammoniaque.

Au lieu de calciner le phosphate d'alumine avec de la silice et du carbonate de soude, on peut le dissoudre dans la potasse et ajouter une solution de silicate de potasse (liqueur des cailloux, verre soluble). Le mélange se prend en une masse gélatineuse que l'on fait bouillir avec de l'eau. Par là, tout l'acide phosphorique reste en dissolution, tandis que l'alumine se sépare sous la forme d'un précipité abondant de silicate d'alumine. Ce précipité doit être soumis au traitement qui vient d'être décrit (M. FUCHS).

2° PROCÉDÉ DE M. OTTO. — La séparation est simple et fort complète par ce procédé, qui n'a d'autre inconvénient que de rendre embarrassante la détermination de l'alumine. On dissout la substance dans l'acide chlorhydrique ou nitrique, et l'on mélange la solution étendue d'eau avec de l'acide

tartrique, puis avec de l'ammoniaque en excès. L'acide tartrique doit être en quantité suffisante pour que la sursaturation par l'ammoniaque ne donne pas lieu à un précipité. On ajoute alors, à la liqueur, un léger excès d'une solution ammoniacale de chlorure de magnésium, on laisse déposer pendant quelques heures, puis on recueille le précipité sur un filtre, et on le lave avec de l'ammoniaque étendue d'eau. Comme ce précipité retient des traces d'alumine, il faut le redissoudre dans l'acide chlorhydrique, ajouter un peu d'acide tartrique, et précipiter de nouveau par l'ammoniaque. Après lavage et dessiccation, on transforme le phosphate double en pyrophosphate par la calcination.

Pour déterminer l'alumine dans le liquide filtré, on décompose d'abord le chlorhydrate d'ammoniaque par une quantité suffisante de carbonate de soude, puis on ajoute du nitrate de potasse, on évapore à siccité, et l'on calcine le mélange salin au rouge, dans un creuset de platine. On dissout enfin à chaud le résidu dans l'acide chlorhydrique, et l'on sépare l'alumine de la magnésie à l'aide du procédé décrit plus haut (242).

3° PROCÉDÉ DE MM. FRESenius ET WACKENRODER. — On précipite la solution par l'ammoniaque, en ayant soin de n'en mettre qu'un très-faible excès, puis on ajoute du chlorure de baryum aussi longtemps qu'une précipitation se manifeste, et on laisse le mélange digérer quelque temps. Le précipité contient toute l'alumine et tout l'acide phosphorique (combiné en partie à l'alumine et en partie à la baryte). Après avoir recueilli le précipité sur un filtre, on le lave une ou deux fois avec de l'eau, puis on le dissout dans la quantité rigoureusement nécessaire d'acide chlorhydrique. On chauffe cette solution avec du carbonate de baryte jusqu'à

ce qu'elle soit entièrement saturée, on ajoute alors de la potasse caustique en excès, on chauffe de nouveau, et finalement on précipite par le carbonate de soude la petite quantité de baryte qui est en dissolution. La solution *a* et le précipité *b* sont séparés par le filtre.

La solution *a* contient toute l'alumine. On acidifie le liquide par l'acide chlorhydrique, on fait bouillir avec un peu de chlorate de potasse, puis on précipite l'alumine par le carbonate ou le sulphydrate d'ammoniaque (183, 1° et 2°).

Le précipité *b* renferme tout l'acide phosphorique à l'état de phosphate de baryte. Il faut le dissoudre dans l'acide chlorhydrique, éliminer la baryte par l'acide sulfurique étendu, et précipiter l'acide phosphorique dans la liqueur filtrée par une solution ammoniacale de chlorure de magnésium (291, 3°).

299. Acide phosphorique et Chrome.

On fait fondre la substance avec un mélange de carbonate et de nitrate de potasse, pour transformer l'oxyde de chrome en acide chromique. Il faut dissoudre dans l'eau la matière calcinée, et précipiter l'acide phosphorique par une solution ammoniacale de chlorure de magnésium (294, 3°).

Au liquide filtré on ajoute un excès de nitrate de protoxyde de mercure, et l'on transforme par la calcination le chromate de mercure en oxyde de chrome (276, 1°, *b*).

300. Acide phosphorique et Baryte, Strontiane ou Chaux.

On dissout la substance dans l'acide chlorhydrique ou ni-

trique, et, après avoir mélangé la solution avec de l'alcool (si elle contient de la strontiane ou de la chaux), on ajoute un léger excès d'acide sulfurique. Pour déterminer l'acide phosphorique dans le liquide filtré, on expulse l'alcool par l'évaporation à une très-douce chaleur, et l'on précipite ensuite avec une solution ammoniacale de chlorure de magnésium (294, 3°).

301. Acide phosphorique et Magnésie.

La solution, préalablement mélangée avec du perchlorure de fer en quantité déterminée, est mise en digestion à froid avec du carbonate de baryte; l'oxyde de fer précipité entraîne tout l'acide phosphorique. Après avoir éliminé, dans le liquide filtré, la baryte par l'acide sulfurique, on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque en excès, puis on précipite la magnésie par le phosphate de soude (222, 2°).

302. Acide phosphorique et Baryte, Strontiane, Chaux ou Magnésie.

1° On dissout la substance dans aussi peu que possible d'acide nitrique, on ajoute à la solution étendue un léger excès d'acétate de plomb, on laisse déposer, puis on filtre. Le précipité, formé de phosphate et de sous-nitrate de plomb, doit être desséché, calciné et pesé; le filtre doit être incinéré à part (74). Le résidu de la calcination est un mélange de phosphate et d'oxyde de plomb, dans lequel il faut déterminer la quantité d'oxyde de plomb. Dans ce but, on le fait digérer à chaud avec de l'acide nitrique de concentration moyenne, jusqu'à ce qu'il soit entièrement dissous, et dans la solution l'on détermine le plomb par l'acide sulfurique. La

différence entre le poids total du résidu et celui de l'oxyde de plomb calculé d'après le sulfate, donne la quantité d'acide phosphorique.

Le liquide, séparé par le filtre du précipité produit par l'acétate de plomb, contient les terres alcalines à l'état de nitrates; on les détermine à l'aide des procédés décrits plus haut, après avoir éliminé le plomb par l'hydrogène sulfuré.

2° On fait bouillir la solution préalablement mélangée avec une quantité déterminée de perchlorure de fer et un excès d'acétate de soude (294, 2°, *b*). Par là, l'acide phosphorique se précipite entièrement sous la forme de phosphate de fer basique, tandis que les terres alcalines restent en dissolution à l'état de chlorures.

303. Acide phosphorique et alcalis.

1° On précipite la solution aqueuse par un léger excès d'acétate de plomb, on laisse déposer, et l'on filtre. Le liquide filtré contient les alcalis et l'excès d'acétate de plomb ajouté; on commence par éliminer le plomb avec l'acide sulfurique ou l'hydrogène sulfuré, et l'on détermine ensuite les alcalis d'après les méthodes ordinaires. Pour déterminer directement l'acide phosphorique, on dissout le précipité de phosphate de plomb dans l'acide nitrique, et, après avoir séparé le plomb par l'acide sulfurique, on précipite l'acide phosphorique par la solution ammoniacale de chlorure de magnésium (294, 3°).

2° On fait digérer, avec du carbonate de baryte, la solution préalablement mélangée à une quantité déterminée de perchlorure de fer (301). La liqueur, séparée du précipité de phosphate de fer basique, contient les alcalis en présence de la baryte; il faut éliminer la baryte par l'acide sulfurique,

et déterminer ensuite les alcalis par les méthodes déjà décrites.

304. Acide phosphorique et Alcalis fixes.

1° On précipite l'acide phosphorique sous forme de phosphate de fer basique (294, 2°, procédé de M. Berthier); les alcalis restent en dissolution à l'état de chlorures.

2° On traite la substance par l'acide nitrique en présence d'un excès d'étain (292, 4°). L'acide phosphorique se combine à l'acide stannique; la solution étendue d'eau contient les alcalis à l'état de nitrates.

3° On précipite l'acide phosphorique par une solution ammoniacale de chlorure de magnésium (294, 3°). La liqueur filtrée est ensuite soumise au traitement précédemment indiqué pour la séparation de la magnésie d'avec les alcalis fixes (273).

4° Le procédé suivant, fondé sur l'insolubilité du phosphate et du pyrophosphate d'argent dans les liqueurs neutres, est fort commode pour séparer l'acide phosphorique d'avec les alcalis.

Quand la substance à analyser ne contient que du phosphate tribasique, $\text{PO}^3, 3\text{MO}$, on précipite directement l'acide phosphorique par un excès de nitrate d'argent : on obtient ainsi un précipité jaune de phosphate triargentique, $\text{PO}^3, 3\text{AgO}$.

Si l'on a affaire à un phosphate à deux équivalents de base ($\text{PO}^3, 2\text{MO}, \text{PO}$, comme le phosphate de soude ordinaire), il faut le calciner, dissoudre le résidu dans l'eau et précipiter ensuite la solution par le nitrate d'argent. Le précipité blanc est, dans ce cas, du pyrophosphate d'argent, $\text{PO}^3, 2\text{AgO}$.

Le précipité doit être lavé, desséché, calciné, et le filtre incinéré à part. Le phosphate d'argent, $\text{PO}^5, 3\text{AgO}$ contient 0,170, et le pyrophosphate, $\text{PO}^5, 2\text{AgO}$, 0,235 d'acide phosphorique. Après avoir éliminé l'argent par l'acide chlorhydrique, le liquide filtré est évaporé à siccité pour doser les alcalis sous la forme de chlorures (246, 3°).

Séparation de l'acide phosphorique en présence de métaux appartenant à des groupes différents.

305. Acide phosphorique, Alcalis, Terres alcalines et Alumine.

On traite la substance par l'acide nitrique en présence d'un excès d'étain pur (294, 4°). L'acide stannique qui se forme retient tout l'acide phosphorique. Ce procédé a l'avantage de n'introduire aucun corps étranger dans la solution, et par là de faciliter la détermination des bases. Mais il ne convient pas quand le fer fait partie de la substance à analyser.

306. Acide phosphorique, Alumine, Fer et Terres alcalines.

A la solution de la substance dans l'acide chlorhydrique on ajoute un excès de carbonate de baryte. On abandonne le mélange pendant plusieurs heures à la température ordinaire, puis on filtre et on lave le précipité à l'eau froide. Le précipité contient tout l'acide phosphorique combiné au fer, à l'alumine et à la baryte, ainsi que l'excès de carbonate de baryte employé; toutes les autres bases restent en dissolution.

On dissout le précipité dans aussi peu que possible d'acide chlorhydrique étendu, on élimine la baryte par l'acide sul-

furique, on sature le liquide filtré par le carbonate de soude, et l'on évapore le tout à siccité. Il faut ajouter au résidu son poids de silice pure et six fois son poids de carbonate de soude, et calciner le mélange d'abord modérément, puis au rouge dans une grande capsule de platine. La matière calcinée est ensuite soumise au traitement décrit plus haut pour la séparation de l'acide phosphorique d'avec l'alumine (298, 1°) (M. H. ROSE).

307. Séparation de l'acide phosphorique en présence des terres alcalines et d'une grande quantité de fer.

Ce cas se présente dans l'analyse des minerais de fer. La séparation de l'acide phosphorique pourrait être effectuée, d'une manière complète, à l'aide des méthodes précédemment décrites; mais, comme une grande quantité de fer rendrait l'opération embarrassante, il vaut mieux employer le procédé suivant.

Après avoir porté à l'ébullition la solution chlorhydrique de la substance, on la retire du feu, et on la mélange avec du sulfite de soude jusqu'à ce qu'elle précipite presque en blanc par le carbonate de soude. Il faut alors faire bouillir le liquide, tant qu'il exhale l'odeur de l'acide sulfureux, puis saturer la plus grande partie de l'acide libre par le carbonate de soude, ajouter quelques gouttes d'eau de chlore, et finalement de l'acétate de soude en excès. Par là, les moindres traces d'acide phosphorique sont aussitôt mises en évidence par la formation d'un précipité blanc de phosphate de fer (1). On ajoute alors goutte à goutte de l'eau

(1) La silice et l'acide arsénique, donnant dans ces circonstances un précipité semblable, doivent être préalablement éliminés de la substance à analyser.

de chlore jusqu'à ce que le liquide acquière une teinte rougeâtre, et l'on fait bouillir; quand le précipité s'est bien rassemblé, on le recueille sur un filtre et on le lave à l'eau bouillante.

On a ainsi un précipité contenant tout l'acide phosphorique combiné à une petite quantité de fer, et une solution dans laquelle se trouvent les terres alcalines et la majeure partie du fer. Le précipité doit être traité d'après les procédés relatifs à la séparation de l'acide phosphorique d'avec le fer (297) (M. FRESENIUS).

308. **Procédés généraux pour la séparation de l'acide phosphorique d'avec les bases.**

Nous décrirons encore deux procédés généraux, pour compléter ce qui est relatif à la séparation si difficile de l'acide phosphorique d'avec les bases. Le premier, de M. H. Rose, consiste à attaquer les phosphates par l'acide nitrique en présence du mercure métallique; le second, de M. Sonnenschein, est fondé sur l'emploi du molybdate d'ammoniaque.

1° PROCÉDÉ DE M. H. ROSE. — Le procédé suivant se prête très-bien à l'analyse des phosphates multiples; il permet de séparer rigoureusement l'acide phosphorique de toutes les bases, l'alumine et le mercure exceptés. Il convient particulièrement quand l'acide phosphorique est en présence de bases puissantes dont les nitrates ne se transforment pas en sous-sels insolubles par l'évaporation. Voici comment on opère.

On dissout la substance dans un excès, ni trop faible, ni trop considérable, d'acide nitrique, et l'on fait agir la solution sur du mercure distillé, ajouté en quantité suffisante

pour qu'une petite portion du métal reste toujours inattaquée par l'acide libre. La capsule de porcelaine, dans laquelle s'effectue la réaction, doit être d'une dimension telle que les projections ne puissent pas occasionner de perte. On évapore ensuite le tout, au bain-marie, jusqu'à siccité. Si le résidu exhale l'odeur de l'acide nitrique, il faut l'humecter avec de l'eau, puis le dessécher de nouveau, et réitérer ce traitement tant qu'il reste de l'acide libre. Il importe, pour le succès de l'opération, d'éliminer du résidu les dernières traces d'acide nitrique, mais sans jamais dépasser, dans l'évaporation ou la dessiccation, la température de 100 degrés. Quand ce résultat est obtenu, on traite la matière sèche par l'eau chaude, on recueille le résidu insoluble sur un filtre aussi petit que possible, et on le lave jusqu'à ce que quelques gouttes du liquide filtré, évaporées sur une lame de platine, laissent un dépôt (nitrate de protoxyde de mercure) entièrement volatilisable à la chaleur rouge. La séparation est alors complète : l'acide phosphorique se trouve en totalité dans le résidu insoluble *a*, tandis que la liqueur filtrée *b* contient toutes les bases à l'état de nitrates.

a. Acide phosphorique. — Le résidu insoluble est un mélange de phosphatè et de sous-nitrate de protoxyde de mercure; il contient, outre le mercure métallique ajouté en excès, de l'oxyde de mercure, si les lavages ont eu lieu pendant longtemps à l'eau chaude. On le dessèche avec soin puis on l'enlève du filtre et on le mélange dans un creuset de platine, avec un excès de carbonate double de soude et de potasse.

Le filtre, roulé en balle, doit être placé dans une excavation que l'on pratique au milieu du mélange.

On recouvre le tout d'une couche de carbonate alcalin, et l'on chauffe le creuset avec précaution sous une cheminée qui tire bien. Après une demi-heure de calcination, à une chaleur très-ménagée, les composés mercuriels sont détruits et volatilisés, à l'exception du phosphate de mercure; on fait alors rougir le creuset et on le maintient pendant quelque temps à une température aussi élevée que possible. La matière fondue, étant alors traitée par l'eau bouillante, se dissout sans résidu quand la substance à analyser ne contient pas de fer. La solution, filtrée s'il est nécessaire, doit être sursaturée par l'acide chlorhydrique, puis mélangée avec une solution ammoniacale de chlorure de magnésium pour précipiter l'acide phosphorique sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien (294, 3^e).

b. Bases. — La liqueur *b* contient les bases en présence du nitrate de mercure, souvent en quantité considérable. On élimine le mercure par l'acide chlorhydrique en excès, on ajoute de l'ammoniaque, puis on filtre et on lave. Si le précipité produit par l'acide chlorhydrique était très-abondant, il serait bon de le filtrer avant d'ajouter l'ammoniaque. Les bases, débarrassées du mercure, sont ensuite déterminées, dans le liquide filtré, par les procédés ordinaires.

Il ne faut jamais négliger de rechercher si le précipité produit par l'ammoniaque ne contient aucune matière faisant partie de la substance à analyser. Dans ce but, on le calcine sous une cheminée d'un bon tirage jusqu'à ce que les composés mercuriels soient complètement volatilisés. Si l'opération a été bien conduite dans tous ses détails, il ne doit rester aucun résidu fixe. Mais l'ammoniaque, se carbonatant au contact de l'air, peut facilement précipiter une portion des terres alcalines (chaux et magnésie). Il faut alors

redissoudre ces carbonates dans l'acide nitrique et les joindre à la solution principale. Un résidu de phosphates terreux provient, ou d'une trop faible quantité d'acide nitrique dans le traitement par le mercure, ou de l'élimination incomplète de cet acide par l'évaporation : dans ce cas, il faut de nouveau traiter le résidu par le mercure et l'acide nitrique.

Un moyen plus simple, et souvent plus expéditif, d'éliminer le mercure, consiste à évaporer la liqueur à siccité et à calciner le résidu dans un creuset de platine. Par là, on évite d'introduire dans la solution une quantité considérable de sels ammoniacaux, dont la volatilisation présente toujours des difficultés. Mais il ne faut pas négliger, si la matière calcinée contient des nitrates alcalins, d'ajouter de temps en temps du carbonate d'ammoniaque pour prévenir la formation des alcalis caustiques, qui altéreraient le platine. Après la calcination, on traite le résidu par l'acide nitrique étendu, et l'on détermine les bases dans la solution des nitrates.

La présence du *fer* complique un peu ce procédé de séparation. Le nitrate de fer se transforme partiellement en sous-sel insoluble, dans l'évaporation qui suit le traitement de la matière par le mercure et l'acide nitrique, et reste en grande partie dans le résidu *a* avec le phosphate de mercure. La petite portion du nitrate de fer dissoute par l'eau doit être déterminée dans la liqueur *b* avec les autres bases. Quant à la portion plus considérable que contient le résidu *a*, on la retrouve sous la forme d'oxyde, après l'attaque au carbonate de soude et le traitement de la matière par l'eau. Cet oxyde de fer est entièrement exempt d'acide phosphorique; mais il retient de l'alcali et doit être redissous dans l'acide chlorhydrique, puis précipité par l'ammoniaque.

2° PROCÉDÉ DE M. SONNENSCHN. — A l'aide de ce pro-

cé, dont l'emploi est à recommander, on sépare facilement l'acide phosphorique de toutes les bases sans exception. Voici la manière d'opérer : on dissout 1 partie d'acide molybdique dans 8 parties d'ammoniaque, et on ajoute à la solution 20 parties d'acide nitrique; ce réactif doit être préparé à l'avance en assez grande quantité. A la substance, préalablement dissoute dans l'acide nitrique, on ajoute la solution de molybdate d'ammoniaque en excès suffisant pour que la quantité d'acide molybdique soit égale à 30 fois environ la quantité présumée d'acide phosphorique. Le mélange est abandonné pendant quelques heures à une douce chaleur. Quand le précipité jaune (combinaison de phosphate et de molybdate d'ammoniaque) s'est bien rassemblé, on le recueille sur un filtre et on le lave avec le réactif qui a servi à opérer la précipitation. Il faut laisser longtemps séjourner la liqueur filtrée dans un endroit chaud et examiner s'il ne se forme plus de précipité. Il est d'ailleurs facile de s'assurer que le réactif a été ajouté en quantité convenable, car, dans ce cas, une goutte du liquide étant mélangée, avant la filtration, avec de l'hydrogène sulfuré, donne un précipité brun de sulfure de molybdène. Pour doser l'acide phosphorique, on dissout le précipité lavé dans l'ammoniaque, et l'on précipite ensuite par la solution magnésienne (292, 3°).

La liqueur séparée, par le filtre, du phospho-molybdate d'ammoniaque, contient toutes les bases en présence du molybdène. Comme le molybdène se comporte à l'égard des réactifs généraux de la même manière qu'un métal du premier groupe, il est nécessaire, avant de précipiter l'acide phosphorique, d'éliminer de la solution à analyser tout ce qui est précipitable par l'hydrogène sulfuré (métaux du pre-

mier et du deuxième groupe). On n'a plus alors qu'à séparer le molybdène d'avec les métaux des trois derniers groupes. Dans ce but, on ajoute à la solution de l'ammoniaque en excès, puis du sulfhydrate d'ammoniaque en quantité suffisante, et on laisse digérer le mélange dans un ballon bouché. Par là, tous les métaux du troisième groupe sont précipités à l'état de sulfures ou d'hydrates d'oxydes; le molybdène, transformé en sulfo-molybdate d'ammoniaque, reste en dissolution avec les alcalis et les terres alcalines. Quand la teinte verte du liquide a tout à fait disparu, et qu'elle a fait place à une coloration jaune pure, on recueille le précipité sur un filtre et on le lave avec de l'eau additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque. On traite ce précipité par les procédés ordinaires pour déterminer les métaux du troisième groupe. Le liquide doit être mélangé avec un excès d'acide chlorhydrique, et saturé par l'hydrogène sulfuré, à moins qu'il n'exhale déjà une forte odeur d'œufs pourris. Il ne reste plus alors qu'à séparer le sulfure de molybdène par le filtre et à déterminer les métaux des deux derniers groupes dans le liquide filtré.

Cette manière de séparer l'acide phosphorique d'avec les bases donne de très-bons résultats.

b. Séparation d'avec les acides.

309. Acide phosphorique et acides de l'arsenic.

La séparation s'effectue par l'hydrogène sulfuré, qui ne précipite que l'arsenic (275).

310. Acide phosphorique et acide chromique.

On précipite l'acide phosphorique sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien (294, 3°); dans la liqueur filtrée, on

précipite ensuite l'acide chromique par le nitrate de protoxyde de mercure (276, 1^o, b). L'acide chromique pourrait également être dosé par la méthode volumétrique de M. Bunsen (276, 4^o).

311. Acide phosphorique et acide sulfurique.

Cette séparation s'effectue par le procédé général à l'aide duquel on sépare l'acide sulfurique des autres acides du premier groupe (292).

ACIDE BORIQUE.

$$BO^3 = 35.$$

DOSAGE.

312. Le dosage *par différence* est le moyen le plus exact de déterminer la quantité d'acide borique qui se trouve dans une substance. Aucune combinaison du bore n'est assez insoluble pour qu'on puisse la séparer d'une manière complète et la peser directement.

L'acide borique en solution aqueuse ou alcoolique ne peut pas être dosé par l'évaporation à siccité du liquide, même en présence de l'oxyde de plomb, car la vapeur d'eau ou d'alcool l'entraîne en quantité sensible. Dans ce cas, le mieux est d'opérer comme il suit. On ajoute à la solution contenant l'acide borique une quantité exactement pesée de carbonate de soude récemment fondu; pour 1 partie d'acide borique, il faut prendre 1 à 2 parties de carbonate de soude. On évapore le liquide, on fait fondre le résidu, puis on le pèse. Ce résidu est un mélange de borate et de carbonate

de soude. Le poids du carbonate de soude ajouté fait connaître celui de la soude. A l'aide des appareils qui seront décrits plus bas, on détermine directement l'acide carbonique par l'acide sulfurique; la différence est égale au poids de l'acide borique (M. H. ROSE).

SÉPARATION.

a. Séparation d'avec les bases.

313. Acide borique et métaux du premier, du deuxième ou du troisième groupe.

On précipite les métaux des deux premiers groupes par l'hydrogène sulfuré, ou ceux du troisième par le sulfhydrate d'ammoniaque, et on les dose par les méthodes décrites. L'acide borique est déterminé par différence. On peut aussi évaporer la liqueur filtrée en présence d'un poids connu de carbonate de soude, et traiter le résidu comme il vient d'être dit; mais il faut préalablement chasser l'hydrogène sulfuré par un courant d'acide carbonique.

314. Acide borique et Baryte, Strontiane ou Chaux.

On précipite ces bases par l'acide sulfurique en opérant comme s'il s'agissait de les séparer de l'acide phosphorique (300). Quand toutes les bases sont déterminées, la perte indique la quantité d'acide borique.

315. Acide borique et Magnésie.

On dissout la substance dans l'acide chlorhydrique, on sursature la solution par l'ammoniaque, puis on précipite la magnésie par le phosphate de soude. Le poids de l'acide borique est donné par la perte. Toutefois, il est à remarquer

que le pyrophosphate de magnésie obtenu dans ces circonstances contient des traces d'acide borique (M. H. ROSE).

316. Acide borique et métaux du cinquième groupe.

Le dosage des alcalis en présence de l'acide borique peut se faire à l'aide du procédé suivant. On dissout dans l'eau un poids déterminé du borate, on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès, puis on évapore le mélange au bain-marie. Quand il est réduit presque à siccité, on ajoute encore quelques gouttes d'acide chlorhydrique et l'on continue de chauffer le résidu au bain-marie jusqu'à ce que les dernières traces de gaz chlorhydrique soient expulsées. Il faut ensuite doser le chlore dans le résidu, et calculer la quantité d'alcali qui lui correspond; l'acide borique s'obtient par différence (M. SCHWEIZER).

317. Procédé général pour séparer l'acide borique d'avec toutes les bases fixes.

Le procédé suivant est à la fois le plus commode et le plus exact pour séparer l'acide borique de toute base fixe. La substance à analyser, réduite en poudre fine, étant pesée, on la délaye avec un excès d'acide fluorhydrique dans une assez grande capsule de platine. On laisse digérer quelque temps, puis on ajoute goutte à goutte et avec précaution de l'acide sulfurique concentré. Il faut ensuite chauffer graduellement le mélange, et finalement le porter à une température suffisamment élevée pour chasser l'excès d'acide sulfurique. Par là, tout l'acide borique se dégage à l'état de gaz fluoborique, BF_3 , tandis que les bases restent sous forme de sulfates.

Au lieu d'acide fluorhydrique, on peut également faire

usage de fluorure de calcium, pourvu qu'il soit tout à fait pur. Dans ce cas, on mélange 1 partie de la substance avec 3 à 4 parties de spath fluor, on ajoute de l'acide sulfurique et l'on opère ensuite comme il vient d'être dit. Toutefois, la présence d'une grande quantité de sulfate de chaux rend alors plus difficile la détermination des bases.

b. Séparation d'avec les acides.

318. Acide borique et acides de l'arsenic.

On acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique et on précipite l'arsenic par un courant d'hydrogène sulfuré; l'acide borique se trouve dans la liqueur filtrée (275).

319. Acide borique et acide chromique.

On transforme l'acide chromique en oxyde de chrome en faisant bouillir la solution additionnée d'alcool et d'acide chlorhydrique; on évapore à siccité, et on soumet le résidu au traitement indiqué pour expulser l'acide borique sous forme de fluorure de bore (317).

320. Acide borique et acide sulfurique.

La séparation s'effectue par le procédé général qui sert à séparer l'acide sulfurique des autres acides du premier groupe (291).

321. Acide borique et acide phosphorique.

On précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien (294, 3°), et l'on soumet la liqueur filtrée au traitement décrit précédemment pour le dosage de l'acide borique (312).

ACIDE FLUORHYDRIQUE.

FH = 20.

DOSAGE.

322. Lorsque l'acide fluorhydrique est à l'état libre dans une solution, le meilleur moyen de le doser consiste à le précipiter sous la forme de fluorure de calcium. Dans ce but, à la solution préalablement mélangée avec un excès suffisant de carbonate de soude, on ajoute du chlorure de calcium, aussi longtemps qu'il se produit un nouveau précipité. Ce précipité est un mélange de fluorure de calcium et de carbonate de chaux; on le laisse déposer et on le lave d'abord par décantation, puis sur le filtre. Après dessiccation, on le calcine dans un creuset de platine et on le traite ensuite dans une capsule, par l'eau et un léger excès d'acide acétique. Il faut alors évaporer le tout au bain-marie et chauffer le résidu tant qu'il exhale l'odeur de l'acide acétique. On a ainsi un mélange de fluorure de calcium et d'acétate de chaux, que l'on reprend par l'eau chaude pour dissoudre l'acétate. Le résidu de fluorure de calcium doit être recueilli et lavé sur le filtre, puis desséché, calciné et pesé. La présence des chlorures et des nitrates ne s'oppose pas à la détermination du fluor par ce procédé (M. H. ROSE).

Il est nécessaire de calciner le mélange de fluorure de calcium et de carbonate de chaux avant de le traiter par l'acide acétique; sans cette précaution le fluorure de calcium s'échapperait par les pores du filtre, et la liqueur passerait laiteuse.

SÉPARATION.

a. Séparation d'avec les bases.**323. Fluorures solubles.**

Lorsqu'un fluorure est dans une solution dont la réaction est acide, on détermine le fluor à l'état de fluorure de calcium en ajoutant d'abord du carbonate de soude en excès, puis du chlorure de calcium, et opérant comme il est dit ci-dessus. Si la liqueur est neutre, il faut ajouter une quantité suffisante de chlorure de calcium, faire bouillir le mélange dans une capsule de platine, puis laisser déposer et laver le fluorure de calcium par décantation. Quand le précipité est lavé, on le calcine et on le pèse.

Les bases se trouvent dans la liqueur filtrée en présence de la chaux et de la soude, ou de la chaux seulement; on les détermine par les méthodes qui ont été décrites précédemment.

324. Fluorures insolubles.

Lorsque la substance est anhydre, on la réduit en poudre, et l'on en prend un poids déterminé que l'on fait longtemps digérer à chaud avec de l'acide sulfurique. Après avoir chassé par la calcination l'excès d'acide sulfurique, on pèse le sulfate qui reste pour résidu et l'on calcule par différence la quantité de fluor que contenait la substance. Le résidu doit être préalablement soumis à une analyse spéciale, quand les sulfates des métaux auxquels on a affaire se décomposent par la calcination.

S'agit-il d'une substance hydratée, on en chauffe une

petite portion dans un tube fermé par un bout et l'on examine si l'eau qui se dépose sur le verre est neutre au papier réactif. Dans ce cas, on commence par calciner la substance pour déterminer l'eau, et on la traite ensuite par l'acide sulfurique comme il vient d'être dit. Lorsque l'eau dégagée rougit le papier bleu de tournesol, on opère comme il suit : on traite par l'acide sulfurique une portion de la substance pour déterminer collectivement l'eau et le fluor, et l'on dose directement l'eau sur une autre portion. A cet effet, on mélange la matière avec 6 fois son poids d'oxyde de plomb récemment calciné, on recouvre le mélange d'une couche d'oxyde de plomb, puis on le chauffe graduellement jusqu'au rouge. La perte au feu indique la quantité d'eau, qui se dégage seule dans ces circonstances; le fluor s'obtient par différence.

b. Séparation d'avec les acides.

325. Fluor et acide chromique.

Cette séparation, qui présente des difficultés, s'effectue de la manière suivante. On ajoute un excès de chlorure de calcium à la solution préalablement neutralisée avec du carbonate de soude, et l'on recueille sur un filtre le précipité de fluorure de calcium et de carbonate de chaux. Ce précipité retient toujours une certaine quantité de chromate, qu'il n'est pas possible d'enlever par le lavage; après la calcination, il est coloré en vert par l'oxyde de chrome provenant de la réduction de l'acide chromique pendant l'incinération du filtre. Il faut traiter ce précipité calciné par l'acide acétique, évaporer à sec, épuiser le résidu avec de l'eau pour dissoudre l'acétate de chaux, et peser, après une nouvelle calcination, le résidu de fluorure de calcium (322).

Pour déterminer l'oxyde de chrome qu'il contient, on décompose ensuite le fluorure de calcium par l'acide sulfurique concentré, on calcine modérément le résidu, et, après le refroidissement, on l'humecte avec un peu d'acide sulfurique. Dans cet état, on le reprend par de l'alcool étendu de la moitié de son volume d'eau, et on épuise le sulfate de chaux par l'alcool; il est alors entièrement exempt d'oxyde de chrome, qui se trouve en totalité à l'état de sulfate dans l'alcool aqueux. Après avoir chassé l'alcool par l'évaporation, on précipite par l'ammoniaque l'oxyde de chrome, dont le poids ne dépasse ordinairement pas quelques milligrammes.

La liqueur séparée du précipité produit par le chlorure de calcium contient la presque totalité de l'acide chromique. On la traite, à l'ébullition, par l'acide chlorhydrique et l'alcool pour réduire l'acide chromique, puis on précipite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque (190, 1°). Ce procédé peut être appliqué à l'analyse du fluorure de chrome (M. H. ROSE).

326. Fluor et acide sulfurique.

Si l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique sont en dissolution, on sépare ce dernier à l'état de sulfate de baryte dans la liqueur étendue et très-acide (291).

Quand on a affaire à une substance insoluble, telle qu'un mélange de sulfate de baryte et de fluorure de calcium, le traitement par l'acide chlorhydrique ne permettrait pas d'effectuer la séparation, car on obtiendrait un résidu formé de sulfate de baryte, de sulfate de chaux et de fluorure de baryum. Dans ce cas, le seul moyen d'arriver au but consiste à fondre la matière avec 6 parties de carbonate double

de soude et de potasse et 2 parties de silice pure. Après le refroidissement, on reprend la masse fondue par l'eau; on traite la solution par le carbonate d'ammoniaque, on épuise la silice séparée avec une solution étendue de ce même sel puis on sature la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique, et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

Pour doser directement le fluor, il faudrait acidifier la solution par l'acide nitrique, précipiter l'acide sulfurique par le nitrate de baryte, puis saturer avec du carbonate de soude et précipiter le fluorure de baryum par l'alcool. Après le lavage du précipité, d'abord avec de l'alcool à 50 centièmes, et finalement avec de l'alcool fort, on le dessèche, on le calcine et on le pèse (M. H. ROSE).

327. Fluor et acide phosphorique.

Les phosphates et les fluorures se trouvent simultanément dans un grand nombre de substances naturelles; aussi, en présence de l'un de ces corps, faut-il toujours rechercher l'autre. La séparation quantitative du fluor et de l'acide phosphorique est effectuée, suivant les cas, à l'aide des procédés suivants :

1° Quand la substance est soluble dans l'eau et contient relativement beaucoup de fluor, on détermine celui-ci par différence, après avoir dosé directement l'acide phosphorique et les bases. Dans ce but, on précipite la solution par le chlorure de calcium, on recueille sur un filtre le précipité formé de phosphate de chaux et de fluorure de calcium, et, après lavage et dessiccation, on le calcine et on le pèse. On traite ensuite le précipité par l'acide sulfurique dans un creuset de platine, et l'on chauffe jusqu'à ce que tout le fluor soit expulsé, sans toutefois élever assez

la température pour volatiliser l'acide sulfurique, puis on dose dans le résidu l'acide phosphorique et la chaux, en opérant comme il a été dit pour la séparation de ces deux substances (300 et 302).

Si l'on retranche du poids du précipité de phosphate de chaux et de fluorure de calcium la somme des poids de l'acide phosphorique et de la chaux, la différence, multipliée par $19/11$, fera connaître la quantité de fluor. En effet, le précipité, traité par l'acide sulfurique, gagne un équivalent d'oxygène pour chaque équivalent de fluor qui est éliminé; c'est-à-dire que la perte est égale à 11 (M. H. ROSE).

2° Lorsque le fluor est en faible proportion relative-ment à l'acide phosphorique, il est nécessaire de le déterminer directement. On y parvient en traitant la solution par du nitrate basique de protoxyde de mercure. Par là, il se fait un précipité jaune de phosphate basique de protoxyde de mercure, tandis que tout le fluor reste dissous à l'état de fluorure de mercure. On détermine la quantité d'acide phosphorique que contient le précipité, en le soumettant au traitement déjà décrit (208, 1°).

Pour doser le fluor, on neutralise la liqueur filtrée par le carbonate de soude, et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans le liquide tenant le précipité en suspension. Après la filtration, on précipite le fluor à l'état de fluorure de calcium par la méthode ordinaire (322) (M. H. ROSE).

3° Si la substance à analyser est insoluble dans l'eau, mais décomposable par les acides (apatite, os), on la dissout dans l'acide chlorhydrique, et on évapore la solution en présence d'un excès d'acide sulfurique. Quand tout le

fluor est expulsé, on dose dans le résidu l'acide phosphorique et les bases, et l'on détermine par différence la proportion de fluor (324).

Quand la substance n'est pas susceptible d'être décomposée par les acides, on la fond avec un mélange de silice et de carbonate de soude, et l'on soumet la masse fondue au traitement qui sera décrit pour la séparation du fluor d'avec la silice et l'acide phosphorique (343).

328. Fluor et acide borique.

On ne connaît pas de méthode qui permette de séparer quantitativement ces deux corps; le fluor lui-même ne peut pas être dosé en présence de l'acide borique. L'analyse des fluoborates ($MFl, BoFl^3$) peut se faire de la même manière que celle des fluosilicates et des fluorures; on opère comme il suit :

La substance à analyser est chauffée avec de l'acide sulfurique concentré; elle se décompose lentement en laissant dégager tout le bore et tout le fluor à l'état de fluorure de bore et d'acide fluorhydrique. Après avoir chassé par la chaleur l'excédant d'acide sulfurique, on pèse le résidu de sulfate qui sert à calculer la quantité de métal unie au fluor; cette détermination suffit pour établir la composition de la substance quand elle ne contient pas d'eau de cristallisation.

Si l'on a affaire à une substance hydratée, on la mêle dans une petite cornue avec six fois son poids d'oxyde de plomb récemment calciné, on recouvre le mélange d'une couche d'oxyde de plomb, et l'on chauffe modérément; par là, il ne se dégage que de l'eau, dont on déter-

mine la quantité par la perte de poids de l'appareil distillatoire (M. H. Rose).

ACIDE OXALIQUE.

$$C^2O^3 = 36.$$

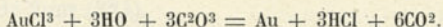
DOSAGE.

329. L'acide oxalique se dose : 1° par le *carbonate de chaux* provenant de la calcination de l'oxalate que l'on précipite directement ; 2° par la quantité d'*or* qu'il réduit à l'état métallique ; 3° par l'*acide carbonique* qui provient de son oxydation.

1° **Dosage à l'état de carbonate de chaux.** — La liqueur dans laquelle se trouve l'acide oxalique à doser doit être neutre ou ne contenir que très-peu d'acide acétique libre ; il faut de plus qu'elle soit exempte d'alumine, de chrome et de métaux proprement dits, notamment de fer et de cuivre. Quand ces conditions sont satisfaites, on ajoute à la solution un excès suffisant d'acétate de chaux et l'on soumet le précipité d'oxalate au traitement qui a été indiqué au dosage de la chaux (216, 3°). Le poids obtenu de carbonate de chaux, multiplié par 0,72, fait connaître la quantité d'acide oxalique.

2° **Dosage par l'or réduit.** — A la substance dissoute dans l'eau, on ajoute une solution de chlorure double d'or et de sodium. On expose pendant longtemps ce mélange à une température voisine de l'ébullition en ayant soin de le préserver de l'action directe des rayons solaires. L'or réduit doit être recueilli et lavé sur un filtre, puis

desséché, calciné et pesé. L'équation suivante rend compte de la réaction :



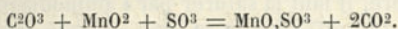
D'après cela, 196,7 parties, ou 1 équivalent d'or métallique, correspondent à 108 parties ou 3 équivalents d'acide oxalique ($\text{Au} \times 0,549 = \text{C}^2\text{O}^3$).

Si l'on a affaire à une substance insoluble dans l'eau, on la dissout dans aussi peu que possible d'acide chlorhydrique, on étend la solution d'une grande quantité d'eau, puis on ajoute le chlorure double d'or et de sodium et l'on fait bouillir longtemps le mélange. Le ballon dans lequel on effectue la réduction de l'or, doit être préalablement lavé avec une lessive de potasse caustique, pour enlever les traces de matière grasse qu'il pourrait contenir.

Le dosage de l'acide oxalique par cette méthode est très-exact.

3° Dosage par l'acide carbonique. — L'acide oxalique libre ou combiné se convertit en acide carbonique quand on le calcine avec de l'oxyde de cuivre. Lorsque la combustion doit être faite de cette manière, on opère d'après le procédé ordinaire d'analyse organique qui sera décrit dans la troisième partie. L'augmentation de poids du tube de Liebig indique la quantité d'acide carbonique dégagée par la substance. A l'aide de cette donnée, il est facile de déterminer l'acide oxalique, car 9 parties de cet acide donnent par la combustion 11 parties d'acide carbonique. Toutefois, quand l'acide oxalique est combiné à une base puissante (alcalis, baryte, etc.), la moitié de l'acide carbonique est retenue par la base, qui se transforme en carbonate.

L'acide oxalique mélangé avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique se convertit complètement en acide carbonique sous l'influence d'une douce chaleur :



Cette réaction peut être appliquée au dosage de l'acide oxalique. Le petit appareil dont on se sert est représenté ci-contre (fig. 72) : *a* est une fiole légère d'une capacité de 50 à 60 centimètres cubes, elle contient l'oxalate à analyser en présence d'un excès de peroxyde de manganèse exempt de carbonate; *b* est un tube fermé par un bout et contenant de l'acide sulfurique concentré; il doit être assez long pour s'appuyer constamment contre les parois de la fiole. La fiole est exactement fermée par un bouchon dans lequel passe un tube *c* rempli de fragments de chlorure de calcium et un tube d'aspiration *d* qui arrive à une petite distance du mélange; pendant la réaction le tube *d* est fermé avec un bouchon de liège. Après avoir exactement pesé l'appareil, on l'incline de manière à verser sur le mélange l'acide sulfurique contenu dans le tube *b*, puis on chauffe très-légèrement. Avec cette disposition, l'acide carbonique qui se forme, s'échappe par le tube *c* après s'être complètement desséché. Quand la réaction est terminée, on aspire de l'air par le tube *d* pour expulser l'acide carbonique, puis on

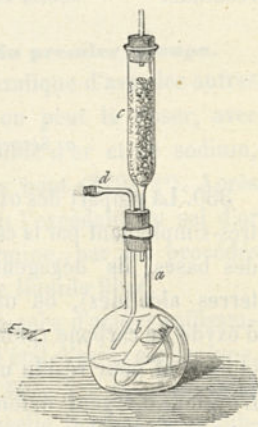


Fig. 72.

pèse de nouveau l'appareil; la différence entre les deux pesées exprime le poids de l'acide carbonique.

Si la substance contient un oxalate acide ou de l'acide oxalique libre, il faut la saturer par l'ammoniaque avant de la mélanger avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique. Le peroxyde de manganèse peut être remplacé par du chromate de potasse.

Ce procédé de dosage est fort expéditif et donne de bons résultats.

SÉPARATION.

a. Séparation d'avec les bases.

330. La plupart des oxalates neutres peuvent être analysés très-simplement par la calcination directe. Suivant la nature des bases, ils dégagent de l'oxyde de carbone (alcalis, terres alcalines), ou un mélange de gaz carbonique et d'oxyde de carbone (plomb, etc.), ou de l'acide carbonique, et laissent pour résidu un carbonate, un oxyde ou du métal. L'oxalate d'argent détone violemment à une température voisine de 140 degrés.

Lorsque l'oxalate à analyser est soluble, on peut généralement précipiter l'acide oxalique par l'acétate de chaux (329, 1°). On a alors à séparer dans le liquide filtré les bases d'avec la chaux ajoutée en excès.

Par l'ébullition avec du carbonate de potasse on transforme en oxalate alcalin et en oxyde ou carbonate insoluble, tous les oxalates dont les bases ne se dissolvent pas dans un excès du réactif.

Quand les métaux des trois premiers groupes se trouvent

en présence de l'acide oxalique, on les précipite par l'hydrogène sulfuré ou par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Le procédé le plus général et le plus commode consiste à doser l'acide oxalique par l'or réduit (329, 2°), et à séparer dans le liquide filtré les bases d'avec l'or d'après les méthodes décrites précédemment.

b. Séparation d'avec les acides.

331. Acide oxalique et acides du premier groupe.

La séparation directe de l'acide oxalique d'avec les autres acides est souvent difficile, mais on peut le doser, avec exactitude, à l'aide du chlorure double d'or et de sodium, en opérant comme il a été dit plus haut (329, 2°). Après avoir recueilli l'or réduit, on détruit l'excédant du sel d'or par l'acide oxalique, puis on détermine, par les procédés ordinaires, les autres acides dans le liquide filtré.

Quand l'acide oxalique est en présence d'acides suffisamment fixes, on le dose facilement à l'état d'acide carbonique, par le procédé décrit ci-dessus (329, 3°). On détermine alors les autres acides sur une nouvelle portion de la substance à analyser.

332. Acide oxalique et acide phosphorique.

Ces deux acides se trouvent quelquefois ensemble, notamment dans le guano. On peut déterminer leurs proportions relatives en appliquant le procédé indiqué ci-dessus : on dose l'acide oxalique par l'or réduit, et l'on précipite dans le liquide filtré, préalablement débarrassé de l'excédant de sel d'or, l'acide phosphorique par la solution ammoniacale de chlorure de magnésium.

Si l'acide oxalique n'est pas en proportion relative considérable, on peut précipiter directement l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Dans le cas contraire, on calcine la matière avec du carbonate alcalin, pour détruire l'acide oxalique, puis on dose l'acide oxalique dans le résidu.

ACIDE CARBONIQUE.

$$\text{CO}^2 = 22.$$

DOSAGE.

333. Pour doser l'acide carbonique en solution aqueuse, on le précipite à l'état de carbonate de baryte, BaO, CO^2 ; dont on détermine le poids. Au lieu de peser ce précipité, on peut aussi doser l'acide carbonique qu'il contient par les liqueurs titrées.

La manière de déterminer l'acide carbonique libre, dans un mélange gazeux, sera indiquée dans la troisième partie.

1° Dosage à l'état de carbonate de baryte. — On verse l'eau à analyser, pesée ou mesurée, dans un flacon contenant une solution limpide de chlorure de baryum, mélangée avec de l'ammoniaque; on bouche le flacon et on laisse déposer pendant quelques jours. On recueille alors le précipité sur un filtre, on le lave, autant que possible à l'abri de l'air, avec de l'eau ammoniacale, puis on le pèse après l'avoir desséché et calciné au rouge faible. Le carbonate de baryte renferme 0,223 d'acide carbonique.

Lorsque la solution contient des sulfates, des phosphates,

du fer, ou toute autre substance précipitable soit par l'ammoniaque, soit par le chlorure de baryum, on détermine l'acide carbonique en soumettant le précipité au traitement décrit plus bas pour le dosage de l'acide carbonique combiné aux bases.

2° Dosage par les liqueurs titrées. — L'acide carbonique peut être déterminé rapidement et avec une grande précision par les liqueurs titrées. Ce mode de dosage nécessite les opérations suivantes : 1° précipiter l'acide carbonique sous la forme de carbonate de baryte ou de chaux ; 2° dissoudre le carbonate dans un volume connu d'acide nitrique titré ; 3° déterminer, à l'aide d'une solution titrée de soude caustique, la quantité d'acide libre que contient la solution, et par suite celle qui a été neutralisée par le carbonate. De cette donnée, il est facile de déduire la quantité d'acide carbonique.

Liqueurs titrées. — Une liqueur normale de soude caustique contenant, par litre, 31 grammes d'oxyde de sodium anhydre, NaO , sert à titrer la solution d'acide nitrique. A cet effet, on met dans un vase à précipités 5 centimètres cubes d'acide nitrique pur (1), mesurés avec une pipette, et l'on y ajoute un peu de teinture de tournesol. A l'aide de la burette remplie jusqu'au zéro, on verse peu à peu, dans le vase, la solution normale de soude caustique, et l'on s'arrête aussitôt que la teinture de tournesol rougie passe au violet foncé. On connaît alors la quantité d'eau qui doit être ajoutée à l'acide nitrique. Si l'on a employé, par exemple, 43,6 centimètres cubes de la liqueur normale de soude, il faudra

(1) On prépare l'acide nitrique pur en distillant deux fois celui du commerce (d'une densité de 1,40 à 1,45), après digestion très-longue avec un excès d'un mélange de nitrates de baryte et d'argent dissous.

porter à ce même volume 5 centimètres cubes d'acide, ou, ce qui revient au même, ajouter à 114,7 centimètres cubes d'acide, l'eau nécessaire pour compléter le litre. L'acide ainsi titré contient, par litre, 54 grammes d'acide nitrique, NO^5 , supposé anhydre, et les deux liqueurs se neutralisent exactement quand elles sont mélangées à volumes égaux.

Toutefois, le titre de la liqueur acide étant uniquement basé sur celui de la liqueur alcaline, il est nécessaire de le vérifier par un essai direct. Dans ce but, on pèse exactement du carbonate de baryte artificiel chimiquement pur, et on le traite, dans une fiole, par un excès de la liqueur acide rigoureusement mesurée. On chauffe très-modérément ce mélange jusqu'à ce que l'effervescence ait cessé et que les dernières traces de carbonate de baryte soient dissoutes, puis on l'agite pour expulser l'acide carbonique. Après avoir ajouté de la teinture de tournesol à la solution, on verse, avec la burette, la liqueur alcaline nécessaire pour neutraliser l'excès d'acide.

La différence entre les volumes des deux liqueurs exprime la quantité de liqueur acide employée à la décomposition du carbonate de baryte par 35 centimètres cubes de liqueur acide, et ajouté ensuite 4,6 centimètres cubes de liqueur alcaline. Dans ce cas, 30,4 centimètres cubes ($35,0 - 4,6$) d'acide ont été neutralisés par 3 grammes de carbonate de baryte, et la liqueur est au titre voulu, comme le montre la proportion suivante : 95^{gr},5 ou 1 équivalent de carbonate de baryte est à 1000 centimètres cubes ou 1 équivalent d'acide nitrique ($\text{NO}^5 = 54$), comme 3 grammes est à 30,4 centimètres cubes.

Chaque centimètre cube de cette liqueur contenant 54 milligrammes d'acide nitrique supposé anhydre, éliminera,

de tout carbonate neutre, 22 milligrammes d'acide carbonique.

Pratique de l'opération. — Au liquide contenant l'acide carbonique à doser, en ajoute une solution ammoniacale de chlorure de calcium ou de chlorure de baryum bien limpide. On fait bouillir le mélange, puis on recueille le précipité sur un filtre et on le lave avec de l'eau chaude, aussi longtemps que le liquide filtré présente une réaction alcaline. On met ensuite le carbonate lavé avec le filtre dans un vase à précipités, et, après avoir ajouté un peu de teinture de tournesol, on le traite par un volume déterminé d'acide nitrique titré. Il faut chauffer ce mélange et l'agiter à plusieurs reprises, pour favoriser la dissolution et éliminer complètement l'acide carbonique, dont la présence nuirait à la netteté de la réaction. la liqueur est tout à fait limpide, on ajoute la quantité nécessaire de liquide alcaline pour faire passer au bleu la teinture de tournesol rougie. Le volume de liqueur acide, neutralisé par le précipité de carbonate, est alors connu, et il suffit de le multiplier par 0^{sr},022 pour avoir le poids de l'acide carbonique (M. MOHR).

EXEMPLES. — 1° On dissout 1 gramme de carbonate de soude pur, préalablement desséché, et l'on précipite la solution par la chlorure de baryum. Après avoir traité le précipité lavé par 24,5 cc. de liqueur acide, on a dû ajouter 5,7 cc. de liqueur alcaline pour neutraliser la solution :

Liqueur acide.....	24,5 cc.
— alcaline.....	5,7
<hr/>	
Différence = liqueur acide neutralisée par le carbonate.....	18,8
Poids de l'acide carbonique : $18,8 \times 0,022 =$	0 ^{sr} ,4136

La formule, NaO,CO^2 exige 0^{sr},4151.

2° La solution ammoniacale de 2 grammes de bicarbonate de soude cristallisé a été précipitée par du chlorure de calcium. On a ajouté au précipité :

Liqueur acide.....	50,0 cc.
— alcaline.....	3,2

Différence = acide neutralisé par le précipité. 46,8

Poids de l'acide carbonique : $46,8 \times 0,022 = 1^{\text{gr}},0296$.

D'après la formule $\text{NaO},\text{HO},2\text{CO}^2$, on aurait dû trouver $1^{\text{gr}},0476$.

3° *Eau gazeuse naturelle*. — Après avoir mélangé 150 cent. cubes d'une eau gazeuse avec de l'ammoniaque, on a précipité à chaud l'acide carbonique par le chlorure de calcium. Le carbonate de chaux produit a exigé 15,8 cent. cubes de liqueur acide. Ce volume d'eau contient donc $0^{\text{gr}},3476$ d'acide carbonique ($15,8 \times 0,022$). Mais tout cet acide n'est pas libre, une partie est combinée aux bases, et doit être déterminée par une expérience spéciale. Dans ce but, on a évaporé à sec 300 cent. cubes d'eau, le résidu a exigé pour être neutralisé 2,1 cent. cubes de liqueur acide ; et comme les bases sont à l'état de bicarbonates dans l'eau, il faut doubler ce volume pour qu'il représente l'acide carbonique combiné. D'après cela, on a :

Liqueur acide pour la quantité totale d'acide carbonique contenu dans 300 cent. cubes d'eau (2 fois 15,8)....	31,6 cc.
Liqueur acide pour l'acide carbonique combiné....	4,2

Différence = liqueur acide pour l'acide carbonique libre..... 27,4 cc.

Si l'on multiplie ce dernier nombre par 0,022, on trouve que 300 cent. cubes d'eau contiennent $0^{\text{gr}},6028$ d'acide carbonique, ou par litre, $2^{\text{gr}},009$.

A la température de 0°, et sous la pression de 0^m,760, ces 2^{gr},009 d'acide carbonique occupent 1017 cent. cubes (1). L'eau analysée contient donc 1^{vol},017 d'acide carbonique.

4° *Eau de puits*. — Un litre d'une eau de puits fraîche, sursaturée par l'ammoniaque et bouillie avec du chlorure de calcium, a donné un précipité qui a exigé 14,25 cent. cubes de liqueur acide. — Un deuxième litre de la même eau, précipité par l'eau de chaux, s'est trouvé saturé par 15,2 cent. cubes. La moyenne des deux déterminations est 14,725 cent. cubes.

Le résidu, provenant de l'évaporation d'un litre d'eau, a été saturé par 2,4 cent. cubes de liqueur acide, ce qui fait 4,8 cent. cubes pour l'acide carbonique, les bases étant à l'état de bicarbonates. Ces résultats donnent :

Liqueur acide pour la quantité totale d'acide carbonique.	14,725 cc.
— pour l'acide carbonique combiné.....	4,800
	9,925 cc.
Différence = liqueur acide pour l'acide carbonique libre..	
Poids de l'acide carbonique : $9,925 \times 0,022 = 0,21835$;	
Volume d'acide carbonique : $\frac{0,21835 \times 1000}{1,977} = 111,0$ cc.	

Cette eau contient, par litre, 111 cent. cubes de gaz carbonique, ou 11,11 pour 100.

5° *Eau de Seltz artificielle*. A l'aide d'un siphon à robinet, on a introduit une certaine quantité d'eau de Seltz dans un flacon taré contenant une solution fortement ammoniacale de chlorure de calcium. Le flacon a été bouché aussitôt, puis pesé. L'augmentation de poids a fait connaître

(1) Le poids du litre de gaz carbonique est 1^{gr},977 :

1,977 : 1000 :: 2,009 : x; d'où $x = 1017$.

la quantité d'eau soumise à l'analyse; elle correspond à 264 cent. cubes. Après avoir fait bouillir le mélange, on a traité le précipité comme précédemment. On a obtenu les résultats suivant :

Liquueur acide ajoutée.....	100,0 cc.
— alcaline saturant l'excès d'acide.....	11,3
	<hr/>
Différence = liqueur acide saturée par le carbonate.	88,7 cc.
Poids de l'acide carbonique : $88,7 \times 0,22 = 19,914$;	
Volume de l'acide carbonique : $\frac{1,9514 \times 1000}{1,977} = 987$ cc.	

L'eau de Seltz analysée contient donc $\frac{987}{264}$, ou 3^{vol},74 d'acide carbonique.

SÉPARATION.

a. Séparation d'avec les bases.

334. On dose très-souvent *par perte* l'acide carbonique combiné aux bases, en l'expulsant de la substance par la calcination ou par un acide fort. On pourrait aussi le peser *directement* en le faisant absorber, dans un appareil taré, par une lessive de potasse caustique.

1° Élimination de l'acide carbonique par la calcination. — Les carbonates de plomb, de cuivre, de cadmium, de zinc, de chaux, de magnésie, etc., sont entièrement décomposés à une température élevée; la perte qu'ils éprouvent indique avec beaucoup d'exactitude la quantité d'acide carbonique dégagé. Quand ces substances sont anhydres, on les chauffe au rouge dans un creuset de platine ou de porcelaine (plomb, cadmium), jusqu'à ce que le poids du résidu

este invariable. Si l'oxyde est susceptible de fixer l'oxygène de l'air (fer, manganèse, cobalt), on décompose le carbonate dans une nacelle ou dans un tube à boule, en faisant passer un courant d'acide carbonique pendant la calcination. (Voy. fig. 62, p. 257, la disposition de l'appareil.)

Lorsque la substance est hydratée et qu'elle ne peut pas être desséchée sans perdre de l'acide carbonique, il faut doser directement l'eau qui se dégage pendant la calcination. A cet effet, on chauffe la substance dans un tube à boule, communiquant avec un tube à ponce sulfurique, destiné à absorber l'eau, et l'on fait passer un courant d'air ou d'acide carbonique desséché, suivant la nature de la base. L'appareil dont on se sert a été décrit précédemment (44, fig. 22). La perte totale éprouvée par la substance donne le poids collectif de l'eau et de l'acide carbonique. L'augmentation de poids du tube à ponce sulfurique indique la quantité d'eau; celle de l'acide carbonique s'obtient par différence. On pourrait aussi décomposer le carbonate dans un appareil à analyses organiques, et doser directement l'eau et l'acide carbonique.

Tous les carbonates anhydres peuvent être analysés de la manière suivante : On mélange, dans un creuset de platine, 1 partie de la substance exactement pesée, avec environ 4 parties de borax fondu récemment calciné. On détermine le poids du mélange, puis on le chauffe lentement et graduellement au rouge, jusqu'à ce que la matière soit en fusion tranquille. Après le refroidissement, on pèse de nouveau; la perte indique l'acide carbonique avec beaucoup d'exactitude (M. SCHAFFGOTTSCHE).

2° Élimination de l'acide carbonique par les acides forts — Le principe de cette détermination consiste à

mettre le carbonate en présence d'un acide, dans un appareil taré, disposé de manière que l'acide carbonique ne puisse s'échapper qu'après s'être desséché. Ce but peut être facilement atteint, avec l'appareil décrit plus haut au dosage de l'acide oxalique (p. 447, fig. 72), ou avec celui représenté dans la figure ci-contre, qui a l'avantage d'être plus léger.

On met le carbonate, exactement pesé, dans le petit flacon A (fig. 73), et l'acide destiné à le décomposer dans le

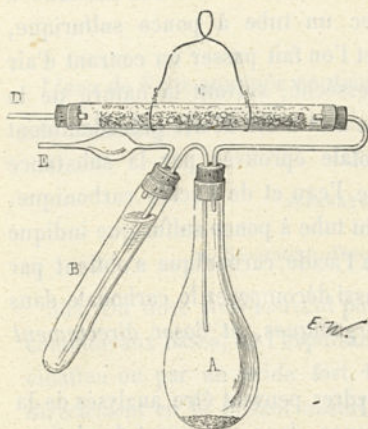


Fig. 73.

tube B. On emploie de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, ou de l'acide nitrique faible, s'il devait se former des sulfates insolubles (plomb, baryte, strontiane, chaux). Un tube recourbé, plongeant jusqu'au fond du tube B, met celui-ci en communication avec le flacon A; C est un tube rempli de frag-

ments de chlorure de calcium. Après avoir taré avec soin l'appareil chargé, on aspire légèrement par l'extrémité D, de manière à faire passer un peu d'acide dans le flacon A. Il est facile ensuite de régler l'écoulement de l'acide, par une inclinaison convenable donnée à l'appareil. L'acide carbonique dégagé traverse le tube à chlorure C, où il se dessèche complètement. On fait passer peu à peu dans le ballon A tout l'acide que contient le tube B.

Quand l'effervescence a cessé, on chauffe très-légèrement pour terminer la réaction, puis on adopte en D un tube d'aspiration, en E un tube à chlorure, et l'on expulse par un courant d'air l'acide carbonique qui remplit l'appareil. On pèse, après une demi-heure; la perte donne la quantité d'acide carbonique.

Ce petit appareil, dont le poids ne dépasse pas 50 à 60 grammes, permet de doser l'acide carbonique avec beaucoup d'exactitude. La solution acide contenue dans le ballon A peut être utilisée pour la détermination des bases.

b. Séparation d'avec les acides.

335. Acide carbonique et acides du premier groupe.

L'acide carbonique, pouvant être éliminé à l'état gazeux de toutes ses combinaisons, n'entrave pas le dosage des acides fixes ou peu volatils; suivant les cas, on le détermine par différence ou par la perte de poids qu'éprouve un appareil pesé, en opérant d'ailleurs d'après les procédés qui ont été décrits ci-dessus pour le dosage de cet acide (334). Si l'on a, par exemple, un mélange de carbonate, de sulfate et de phosphate, on détermine sur une portion de la matière l'acide carbonique, et sur une autre les acides phosphorique et sulfurique.

336. Acide carbonique et acide fluorhydrique.

Quand la substance à analyser contient des carbonates et des fluorures, on effectue encore la séparation comme ci-dessus; seulement il ne faut pas employer pour déplacer l'acide carbonique des acides forts, tels que l'acide

sulfurique ou l'acide chlorhydrique, qui mettraient en même temps en liberté une partie de l'acide fluorhydrique. Dans ce cas, on a recours à un acide fixe, mais faible, comme l'acide tartrique ou l'acide citrique.

Il arrive souvent, quand on dose le fluor, que le précipité de fluorure de calcium est mélangé avec du carbonate de chaux. Pour l'analyser, on le traite par l'acide acétique, on évapore à siccité et on épuise par l'eau la masse saline. Par là, tout le carbonate de chaux est transformé en acétate qui se dissout, tandis que le fluorure de calcium insoluble reste seul pour résidu.

ACIDE SILICIQUE.



DOSSAGE.

337. La silice se dose toujours en nature. Quand elle est dissoute, on évapore la solution préalablement acidifiée, et l'on dessèche très-complètement le résidu, pour déshydrater la silice gélatineuse et la convertir en silice insoluble. On traite ensuite le résidu par l'acide chlorhydrique chaud, on le débarrasse, par des lavages à l'eau, de toute substance soluble, puis on le dessèche de nouveau et on le pèse après calcination. On trouvera ci-dessous les précautions à observer dans ces diverses opérations.

Après le dosage, il ne faut jamais négliger de s'assurer si la silice est exempte de tout corps étranger. On le reconnaît aux caractères suivants :

La silice pure, SiO_2 , se présente sous la forme d'une poudre légère, qui est blanche et le devient encore davantage par la calcination; digérée avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle ne lui cède rien et ne le colore pas; fondue au chalumeau, sur le charbon, avec de la soude, elle donne un verre transparent et incolore; bouillie avec une quantité suffisante de carbonate de soude, elle se dissout entièrement, et donne une liqueur incolore qui se prend en gelée par le refroidissement.

Si la silice ne présente pas l'ensemble de ces propriétés, c'est un indice qu'elle contient une substance étrangère. Il faut, dans ce cas, la dissoudre dans la solution bouillante d'un carbonate alcalin, décanter la liqueur, et examiner à part le résidu insoluble.

Le meilleur essai auquel on puisse soumettre la silice, consiste à l'arroser, dans une capsule de platine, avec une solution aqueuse d'acide fluorhydrique pur. Par l'évaporation, la silice pure se volatilise complètement sous la forme de fluorure de silicium. S'il reste un résidu, on le traite encore une fois par l'acide fluorhydrique, puis on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, on évapore à siccité, et l'on calcine. La capsule ne contient plus alors que les sulfates des bases qui étaient combinées à la silice (BERZELIUS).

SÉPARATION.

a. Séparation d'avec les bases.

338. La marche à suivre pour l'analyse des combinaisons silicatées, est tout à fait différente, suivant que ces substances se dissolvent facilement dans les acides forts, ou ne sont pas attaquées par ces agents. Nous avons indi

qué dans le premier volume de cet ouvrage les principaux silicates qui appartiennent à chacune de ces catégories. (*Anal. qual.*, 153, p. 159 et suiv.)

1^o *Silicates décomposables par les acides minéraux.*

339. Le silicate à analyser doit être réduit en poudre impalpable par lévigation, puis desséché à une température qui ne dépasse pas 100 degrés. Cette chaleur est suffisante pour éliminer de la substance l'eau qui s'y trouve accidentellement. S'agit-il d'hydrosilicates, on calcine une portion pesée de la substance sèche, dans un creuset de platine taré; la perte donne la quantité d'eau de combinaison. Le résidu doit être rejeté; il ne faudrait pas chercher à l'utiliser pour la détermination de la silice, car beaucoup de silicates, décomposables par les acides, leur résistent quand ils ont été déshydratés. Plusieurs silicates anhydres, au contraire, deviennent solubles avec gelée après avoir été calcinés (Grenat, Idocrase, Épidote, Axinite).

Le traitement par l'acide s'effectue comme il suit. A la substance pesée, préalablement délayée dans un peu d'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique de concentration moyenne, et on laisse digérer le mélange à une douce chaleur, en ayant soin de le remuer constamment, pour empêcher la poudre de s'agglutiner (1). Tous les silicates ne se

(1) L'attaque du silicate peut être faite dans une capsule de porcelaine ou de platine, ou même dans un vase à précipités. Le platine ne doit pas être employé quand la matière contient des substances qui dégagent du chlore (oxydes de manganèse).

Généralement, c'est avec l'acide chlorhydrique que l'on effectue la décomposition; on lui substitue l'acide nitrique ou sulfurique quand les circonstances l'exigent.

décomposent pas avec une égale facilité : il en est qui ne sont attaqués que fort lentement ; les uns se transforment en une gelée épaisse, tandis que chez d'autres, la silice se sépare à l'état pulvérulent. Dans tous les cas, on reconnaît que la décomposition est complète quand on ne sent plus de grumeaux qui craquent sous l'agitateur à la manière du sable.

Il faut alors évaporer le tout au bain de sable, ou mieux, au bain-marie, remuer la masse quand elle commence à se solidifier, puis chauffer le résidu jusqu'à ce qu'il soit parfaitement sec et ne dégage plus de vapeurs d'acide chlorhydrique. Une dessiccation absolue est nécessaire pour rendre la silice complètement insoluble. Toutefois, on ne doit pas, dans le but de hâter cette dessiccation, soumettre le résidu à une chaleur trop intense ; car il se formerait, entre les bases et une partie de la silice, des combinaisons qui résisteraient au traitement ultérieur.

Après le refroidissement, on humecte uniformément le résidu avec de l'acide chlorhydrique concentré, on couvre la capsule d'une plaque de verre, et l'on abandonne le tout, pendant une heure, à la température ordinaire. Par là, on rend solubles le fer, l'alumine et la magnésie, en restituant à ces bases l'acide que leur avait enlevé la dessiccation. On ajoute ensuite de l'eau bouillante et on filtre le liquide quand la silice s'est déposée. On traite une ou deux fois le résidu avec de l'eau chaude, puis on le recueille sur le filtre, où l'on termine le lavage.

Il est de règle de dessécher très-complètement la silice, avant de la calciner. On la met alors avec précaution dans le creuset de platine, on pose le filtre par-dessus pour l'incinérer, et l'on maintient quelque temps la matière au

rouge vif. Si la silice était humide, ou si elle était placée sur le filtre, la vapeur d'eau et les substances gazeuses provenant de la décomposition du papier en entraîneraient beaucoup sous forme d'une poussière très-fine. On laisse refroidir le creuset sous une cloche, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré (36, fig. 16), puis on le pèse rapidement. La silice doit être soumise aux essais indiqués ci-dessus, surtout si elle s'est séparée sous forme de poudre dans la décomposition du silicate, car elle n'offre dans ce cas aucune garantie de pureté.

Les bases se trouvent à l'état de chlorures dans la liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage, où on les détermine par les méthodes ordinaires.

2° *Silicates indécomposables par les acides minéraux.*

340. Pour analyser ces combinaisons, il est nécessaire de les fondre avec des carbonates alcalins ou alcalino-terreux, afin d'obtenir un silicate très-basique qui soit attaquant par les acides; le dosage de la silice est alors ramené au cas précédent. Toutefois, ce moyen ne convient généralement pas quand il y a des alcalis à doser; il faut alors éliminer la silice sous forme de fluorure de silicium. Voici la description des procédés de désagrégation les plus usités.

1° **Attaque par les carbonates alcalins.** — C'est le procédé le plus fréquemment employé. Il convient pour la détermination de la silice dans tous les silicates; mais il ne s'applique pas au dosage des alcalis, pour lequel il faut avoir recours à un autre mode d'analyse. Voici la manière d'opérer : à la substance desséchée, réduite en poudre fine, et pesée dans un creuset de platine, on ajoute 3 à 4 parties de

carbonate double de potasse et de soude préalablement pulvérisé dans un mortier de porcelaine chauffé. On rend le mélange aussi intime que possible, au moyen d'une petite spatule de platine, et l'on nettoie la spatule avec un peu de carbonate alcalin pulvérisé, que l'on introduit ensuite dans le creuset.

Il faut alors couvrir le creuset, l'exposer quelque temps à une chaleur ménagée, puis chauffer au rouge blanc et maintenir la matière en fusion tranquille pendant un quart d'heure ou une demi-heure. Si l'on déterminait immédiatement la fusion, il se produirait une effervescence trop vive, qui pourrait donner lieu à des projections et occasionner des pertes. Le creuset incandescent doit être posé sur une plaque de fer froide. On détermine par là un refroidissement brusque qui facilite beaucoup l'extraction de la matière, que l'on détache, au besoin, en pressant le creuset successivement dans plusieurs directions. La matière qui reste encore adhérente au creuset doit être enlevée par l'eau, ou par l'acide chlorhydrique étendu, et ajoutée à la masse principale. On verse alors de l'eau sur la matière, puis de l'acide chlorhydrique, par petites portions à la fois, tant qu'il se produit une effervescence. L'analyse se trouve alors ramenée au cas d'un silicate décomposable par un acide, et il ne reste plus qu'à soumettre la solution au traitement qui a été décrit plus haut.

Lorsque la désagrégation par le carbonate de soude est totale, l'acide chlorhydrique dissout tout, et donne une solution limpide. Si, au contraire, une partie de la matière n'a pas été décomposée, elle reste au fond du vase, et produit, quand on la touche avec un agitateur, la même impression que du sable fin. Dans ce cas, le mieux est de

recommencer l'opération sur une autre portion de la substance.

2° **Attaque par l'acide fluorhydrique.** — L'acide fluorhydrique attaque tous les silicates, en élimine la silice sous forme de fluorure de silicium, et convertit les bases en fluorures, que l'on décompose ensuite par l'acide sulfurique. Les analyses se font rapidement à l'aide de cet acide, et le dosage des alcalis ne présente pas de difficultés (1).

a. **PROCÉDÉ DE BERZELIUS.** — Le silicate en poudre très-fine étant placé dans une capsule de platine, on l'arrose avec une solution concentrée, légèrement fumante, d'acide fluorhydrique. Comme la réaction est souvent très-vive, il ne faut ajouter l'acide que par petites portions, et remuer chaque fois la matière avec une spatule de platine. On laisse digérer quelque temps la bouillie claire, à la chaleur du bain-marie, puis on ajoute, goutte à goutte, de l'acide sulfurique pur étendu de son volume d'eau. Cet acide doit être en excès suffisant pour transformer en sulfates toutes les bases. On évapore alors à siccité, d'abord au bain-marie, aussi longtemps qu'il se dégage du fluorure de silicium et de l'acide fluorhydrique, et ensuite à feu nu pour expulser l'excès d'acide sulfurique. Après le refroidissement, on dé-

(1) Avant de recommander ce moyen d'analyse, nous devons rappeler que l'acide fluorhydrique, tant à l'état de vapeur qu'en dissolution dans l'eau, est une des substances les plus dangereuses à manier. Il ne doit être employé que par des mains exercées.

Toutes les opérations avec cet acide doivent être faites en plein air, ou sous une cheminée d'un bon tirage. Sans cette précaution, on serait incommodé, et les vapeurs corroderaient les vitres et tous les ustensiles de verre.

On conserve, aujourd'hui, l'acide fluorhydrique liquide dans des flacons en gutta-percha.

laye le résidu avec de l'acide chlorhydrique concentré, on le laisse digérer une heure, puis on ajoute de l'eau et l'on chauffe modérément. Par là, tout se dissout, quand l'attaque par l'acide fluorhydrique a été complète. S'il reste un résidu qui refuse de se dissoudre à l'ébullition, il faut, après avoir décanté la liqueur limpide, le dessécher et le traiter successivement par les acides fluorhydrique, sulfurique et chlorhydrique. La dissolution est alors totale, à moins que la substance analysée ne contienne du plomb, de la baryte ou de la strontiane.

Lorsque toutes les bases que contient la solution ont été déterminées par les procédés ordinaires, on obtient la silice par différence. Toutefois, il est préférable de la doser directement sur une portion de la substance que l'on fond avec du carbonate de soude.

b. PROCÉDÉ DE LAURENT. — Ce procédé se recommande par sa simplicité, sa rapidité et son exactitude. Il consiste à préparer l'acide fluorhydrique dans un vase en plomb, et à le faire arriver en vapeurs sur le silicate à analyser.

L'appareil dont on se sert est représenté dans la figure ci-dessous. Il se compose d'un vase cylindrique A (fig. 74), en plomb, qui peut être fermé exactement à l'aide d'un couvercle portant une rainure. Ce vase est percé, près de son bord supérieur, d'un petit orifice renforcé extérieurement par un bourrelet. Un tube de platine *a* coudé à angle droit vers le milieu de sa longueur, s'engage à frottement dans cet orifice.

Pour faire l'analyse, on met dans le vase en plomb, du fluorure de calcium pulvérisé, on y verse de l'acide sulfurique concentré, et, après avoir remué le tout, on place le couvercle. Afin de fermer hermétiquement le vase, on me

du caoutchouc fondu dans la rainure et l'on appuie sur le couvercle en lui imprimant un léger mouvement de rotation. On introduit ensuite le tube de platine dans le petit orifice, également enduit de caoutchouc.

Le silicate à analyser doit être réduit en poudre excessivement fine. On en pèse 2 ou 3 grammes au plus dans un creuset de platine B de 4 à 5 centimètres de profondeur, et l'on délaye la poudre avec 2 à 3 fois son poids d'eau. On place alors le creuset de platine sur un support, à côté du

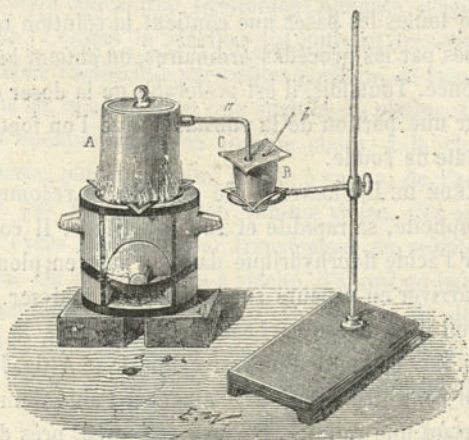


Fig. 74.

vase de plomb, et on le recouvre avec une feuille de platine C percée de deux ouvertures. L'une d'elles donne passage au tube de platine, qui plonge dans le creuset sans arriver jusqu'à la surface de l'eau; l'autre, beaucoup plus petite, est traversée par une spatule de platine *b* destinée à remuer la matière du creuset. Quelques charbons allumés, placés sous

le vase en plomb, ne tardent pas à faire dégager l'acide fluorhydrique, qui passe dans le petit tube et vient se dissoudre dans l'eau du creuset. Au bout de quelques minutes, il réagit sur le silicate, dont il dégage le silicium à l'état de fluorure. Il faut alors remuer à chaque instant la matière, à l'aide de la petite spatule, et conduire l'opération le plus lentement possible, pour ne pas s'exposer à des pertes par projection. L'attaque doit durer une heure environ; quand elle est terminée, le silicate a disparu pour faire place à une solution plus ou moins louche, ou à une matière semblable à l'empois. On retire alors le creuset de platine, et l'on transforme les fluorures en sulfates en opérant comme il a été dit plus haut (1).

c. PROCÉDÉ DE M. BRUNNER. — A l'aide de ce procédé, on décompose les silicates par un séjour prolongé dans une atmosphère d'acide fluorhydrique. Le générateur de l'acide fluorhydrique est, comme ci-dessus, un vase cylindrique en plomb, mais sans orifice latéral (fig. 75).

On pèse 1 à 2 grammes du silicate très-finement pulvérisé, on les met, en couche aussi mince que possible, dans une capsule de platine à fond plat, et l'on humecte la poudre avec de l'eau ou de l'acide sulfurique étendu. Après avoir mélangé, dans le vase de plomb, du fluorure de calcium et de l'acide



Fig. 75.

(1) Pour se débarrasser des vapeurs d'acide fluorhydrique qui continueraient à se dégager, on fait absorber de l'eau, au vase de plomb, par le petit tube courbé.

sulfurique concentré, on saisit la capsule avec une pince et on la pose sur un trépied en plomb qui se trouve dans l'appareil. On ajuste alors le couvercle sur le vase, on bouche les jointures avec du plâtre, et l'on abandonne le tout 6 à 8 jours dans un endroit chaud. La décomposition peut être complète en quelques heures, si l'on chauffe le vase avec quelques charbons allumés ou une petite lampe à alcool. Dans ce cas, on ne le ferme plus hermétiquement, et l'on a soin de remuer de temps en temps la matière de la capsule.

On reconnaît, comme à l'ordinaire, que la décomposition est complète, en évaporant à siccité après addition d'un excès d'acide sulfurique, et reprenant le résidu d'abord par l'acide chlorhydrique, puis par l'eau. Tout doit se dissou-

3° Attaque par le fluorure de calcium et l'acide sulfurique. — Ce procédé ne convient que pour le dosage des alcalis; les autres parties constituantes du silicate à analyser doivent être déterminées par l'attaque au carbonate de soude. On mêle intimement, dans un creuset de platine, 1 partie du silicate réduit en poudre impalpable, avec 2 parties $\frac{1}{2}$ de spath fluor finement pulvérisé. On ajoute assez d'acide sulfurique pour transformer le mélange en une pâte, puis on chauffe modérément. Il se dégage du fluorure de silicium, et, quand l'excédant d'acide sulfurique a été éliminé, on enlève par l'eau les sels solubles mêlés avec le sulfate de chaux. Les alcalis sont alors dosés dans le liquide filtré après la séparation de toutes les autres bases. (BERZELIUS).

L'inconvénient de ce procédé est de fournir une quantité considérable de sulfate de chaux, qui rend l'analyse embarrassante. Il est d'ailleurs difficile de se procurer du fluorure de calcium absolument pur.

4° Attaque par le carbonate de baryte. — On mêle, dans un creuset de platine, 1 partie du silicate en poudre excessivement fine, avec 3 à 4 parties de carbonate de baryte. Le mélange étant rendu aussi intime que possible, on le chauffe au rouge intense pendant une heure ou une heure et demie. Après le refroidissement, on dissout la masse frittée dans l'acide chlorhydrique, on sépare la silice, en suivant la marche qui a été indiquée plus haut (339), puis on précipite la baryte par l'acide sulfurique. Les bases se déterminent dans le liquide filtré par les procédés ordinaires (1).

5° Attaque par le carbonate de chaux. — A l'aide du procédé suivant, on analyse un silicate en une seule opération, même quand il contient déjà de la chaux, car celle que l'on introduit pour faire l'attaque, est en quantité pesée sous deux formes (carbonate et chaux vive). Les matières silicatées ou alumineuses, étant chauffées avec une petite quantité de chaux, donnent un verre fusible, parfaitement limpide et transparent lorsqu'il n'y a pas de métaux colorants. Sa fusion est aussi tranquille que celle du verre ordinaire, parce qu'aucun gaz ne se dégage, ni avant, ni après sa formation. Il en résulte que 2 ou 3 grammes d'un silicate peuvent être attaqués dans un très-petit creuset, qu'il est facile de porter à une température élevée au moyen d'une lampe-forge (52). L'expérience démontre qu'une petite quantité de chaux in-

(1) M. DEVILLE trouve qu'on met beaucoup plus de carbonate de baryte qu'il n'en faut, car avec 0,8 de ce fondant pour 1 de feldspath orthose, on obtient, à une température peu élevée, une matière vitreuse limpide et attaquable. Une quantité considérable de carbonate de baryte exige une chaleur très-intense, à laquelle la potasse, chassée par la baryte devenue caustique, se volatilise sensiblement. En effet, pour que la potasse ne se volatilise pas déjà à une température peu élevée, il est nécessaire qu'elle soit combinée à un acide fixe.

roduite dans un silicate, en le rendant soluble dans les acides, n'en laisse pas moins les alcalis à l'état de combinaison avec la silice, et ne nuit pas, par conséquent, à leur fixité. Voici comment on opère :

On fait digérer le silicate réduit en poudre avec un peu d'acide nitrique très-étendu, puis on le lave et on le sèche. On pèse, dans un *très-petit* creuset de platine taré, 2 à 3 grammes de matière et on la calcine pour déterminer la perte en eau. On met ensuite du carbonate de chaux pulvérulent au-dessus de la matière, et l'on pèse, après avoir chauffé à 200 degrés, sans dépasser beaucoup cette température (1).

Il faut alors mélanger avec le plus grand soin, au moyen d'une petite spatule de platine, et nettoyer la spatule et les parois du creuset avec les barbes d'une plume de corbeau. Il est même bon d'isoler un peu la matière, en faisant passer les barbes de plume entre la matière et le creuset jusqu'à une petite profondeur. Toute cette opération n'a dû rien faire perdre de son poids au mélange. Remis sur le plateau de la balance, il doit plutôt avoir subi une légère augmentation de poids, due à l'eau hygroscopique.

On calcine ensuite la chaux, puis on élève graduellement

(1) Voici les quantités de carbonate de chaux à employer, dans quelques cas, pour une partie de matière :

	Quantité de chaux.	Quantité de carbon. de chaux corresp.
Roches feldspathiques, porphyriques, etc..	0,15 à 0,2	0,3 à 0,4
Minéraux analogues aux feldspaths.....	0,23	0,4
Silicates d'alumine (disthène, etc.).....	0,3 à 0,4	0,5 à 0,7
Corindon, aluminates, etc.....	0,4 à 0,5	0,8 à 1

Plus la quantité de chaux ajoutée est grande, plus s'élève la chaleur nécessaire à la fusion et à la production d'un verre homogène.

la chaleur de manière à fondre le verre. La matière ainsi fondue doit être limpide et porter toutes les apparences de l'homogénéité déterminée par une liquidité parfaite : elle doit avoir le même poids que le mélange entièrement fritté, et ce poids doit être tel, qu'il dénote pour la chaux une pureté absolue (1). Après le refroidissement, on extrait le verre, en pressant au besoin le creuset successivement dans plusieurs directions.

Le verre peut être analysé en totalité, ou seulement en partie, ce qui est sans inconvénient, la matière étant parfaitement homogène. Dans tous les cas, il est bon de le pulvériser grossièrement; par là, l'action de l'acide est beaucoup plus prompte, et, si l'on a soin d'agiter, en moins de dix minutes la liqueur est solidifiée par la silice en gelée parfaitement limpide et incolore (M. DEVILLE).

b. Séparation d'avec les acides.

341. Procédé général.

Tous les acides, l'acide fluorhydrique excepté, peuvent être séparés de la silice à l'aide des procédés indiqués ci-après.

Lorsque la substance à analyser est entièrement décomposable par les acides forts, on la laisse digérer un temps suffisant avec de l'acide chlorhydrique ou nitrique, puis on

(1) Dans l'attaque on pèse toujours la chaux, d'abord à l'état de carbonate, ensuite à l'état de chaux, et la différence entre les deux poids doit être rigoureusement les $\frac{22}{50}$ du poids du carbonate de chaux. L'équivalent de la magnésie, seule substance que l'on peut craindre d'y avoir laissée, est assez différent de l'équivalent de la chaux, pour que cette épreuve soit décisive.

évapore le tout à siccité au bain-marie (329). Suivant les circonstances, on reprend le résidu sec par l'eau ou par l'acide chlorhydrique ou nitrique, on recueille la silice insoluble sur un filtre, et l'on détermine les autres acides dans le liquide filtré. Si l'acide borique fait partie de la substance (datolithe), il faut, pour éviter une perte, évaporer dans un ballon, ou dans une cornue, et condenser dans l'eau les vapeurs dégagées. L'acide carbonique doit être déterminé à part, sur une portion de la matière.

Les substances silicatées, insolubles dans les acides, doivent préalablement être décomposées par la fusion avec du carbonate double de soude et de potasse (340, 1°). Après avoir dissous avec précaution la matière fondue dans l'acide chlorhydrique ou nitrique dilué, on traite la solution comme il vient d'être dit. Au lieu d'évaporer à siccité, on peut également précipiter la silice dissoute, en chauffant la solution avec un excès de bicarbonate d'ammoniaque; on filtre ensuite et l'on détermine les acides dans la liqueur filtrée. Le précipité de silice recueilli sur le filtre étant réuni au résidu insoluble, on traite le tout par l'acide chlorhydrique, puis on évapore à siccité.

342. Silice et Fluor.

Le fluor fait partie d'un grand nombre de silicates naturels (1). Aussi est-il nécessaire, dans toute analyse de ce

(1) Les principaux silicates naturels contenant du fluor, sont :

La *topaze*, combinaison de silicate et de fluosilicate d'alumine qui a pour formule $[2(\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^2) + \text{Al}^2\text{F}^3, \text{SiF}^2]$. Calcinée au rouge blanc très-intense, elle dégage la totalité du fluor à l'état de fluorure de silicium. (Fl = 22 à 23 pour 100.)

La *condrodite*, silicate de magnésie et fluorure de magnésium $[\text{MgF} + 3(\text{MgO}, \text{SiO}^2)]$. (Fl = 4 à 6 pour 100.)

genre, de s'assurer par des essais directs de la présence ou de l'absence des fluorures (Voyez *Anal. qual.*, p. 234 et 300).

Quand le fluor et la silice se trouvent en présence, on les sépare à l'aide du procédé suivant.

La substance réduite en poudre impalpable est fondue avec 4 fois son poids de carbonate de soude anhydre; il se forme par là du fluorure de sodium qui est soluble dans l'eau. Pour que la désagrégation soit complète, il est nécessaire de maintenir pendant longtemps le mélange en fusion à une température aussi élevée que possible. Après le refroidissement on traite la masse fondue par l'eau bouillante, mais, avant de séparer le résidu insoluble de silicate d'alumine, il faut ajouter du carbonate d'ammoniaque à la solution, afin de précipiter un peu de silice et d'alumine dissoutes.

On recueille alors le résidu sur un filtre, on le lave complètement avec une solution étendue de carbonate d'ammoniaque, puis on le reprend par l'acide chlorhydrique pour séparer comme à l'ordinaire la silice d'avec l'alumine.

La liqueur filtrée contient tout le fluor à l'état de fluo-

Les *micas*, silicates de potasse et d'alumine [$\text{KO}, 3\text{SiO}_2 + 3(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)$], dans lesquels la potasse est remplacée, en partie, par $\text{CaO}, \text{MgO}, \text{FeO}, \text{MnO}$, et l'alumine par $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3$; ils contiennent en outre une petite quantité d'eau (1 à 4 pour 100). Certaines variétés de micas sont exemptes de fluor, d'autres en renferment 0,4 à 1 pour 100.

Le fluor entre pour 4 à 8 centièmes dans la composition de la *lépidolithe*, mica dans lequel une partie de la potasse est remplacée par de la *lithine*.

Aucun des silicates précédents n'est attaqué par les acides forts.

L'*apophyllite*, hydrosilicate de potasse et de chaux, contient 0,6 à 1 pour 100 de fluor; elle est décomposée par les acides nitrique ou chlorhydrique.

rure de sodium mélangé avec l'excédant de carbonate de soude et une certaine quantité de carbonate d'ammoniaque. On commence par le soumettre à l'évaporation pour expulser le carbonate d'ammoniaque, puis on sature par l'acide nitrique, non pas la totalité, mais seulement la majeure partie du carbonate de soude, et on ajoute ensuite une solution de chlorure de calcium qui donne lieu à un précipité de carbonate de chaux et de fluorure de calcium. Ce mélange doit être abandonné à une douce chaleur pour favoriser la séparation du précipité ; lorsqu'il est bien rassemblé, on le recueille sur un filtre, et, après l'avoir bien lavé, on le soumet à la calcination.

Pour enlever le carbonate de chaux, il faut traiter le précipité calciné par l'acide acétique étendu, évaporer le liquide à siccité et chauffer le résidu au bain-marie jusqu'à élimination complète de l'acide acétique libre. La masse saline desséchée est ensuite épuisée par l'eau chaude, qui ne dissout que l'acétate de chaux ; le fluorure de calcium insoluble est alors recueilli sur un filtre, puis lavé, desséché, calciné et pesé.

Si le précipité produit par le chlorure de calcium était immédiatement soumis à l'action de l'acide acétique, sans avoir été préalablement calciné, le fluorure de calcium pénétrerait dans les pores du papier, et la liqueur filtrée serait trouble (BERZELIUS).

343. Silice, Fluor et Acide phosphorique.

1° Le procédé décrit ci-dessus pour séparer la silice d'avec le fluor, convient également quand le silicate à analyser contient à la fois du fluor et de l'acide phosphorique. Cependant, il ne faut pas compter sur une décomposition com-

plète des phosphates terreux (phosphate de chaux) par le carbonate alcalin en fusion; dans ce cas, après le traitement à l'eau chaude, l'acide phosphorique sera en partie dans la solution et en partie dans le résidu insoluble. La solution doit d'ailleurs être traitée comme il vient d'être dit; le précipité produit par le chlorure de calcium sera un mélange de fluorure de calcium, de phosphate et de carbonate de chaux. On calcine ce précipité, puis on le traite par l'acide acétique pour enlever le carbonate de chaux à l'état d'acétate; enfin on le recueille sur un filtre, et, après l'avoir lavé, desséché et calciné dans un creuset de platine, on en prend le poids.

Il reste maintenant à déterminer dans ce résidu les proportions relatives de fluor et d'acide phosphorique. A cet effet, on l'arrose avec un léger excès d'acide sulfurique concentré, on le chauffe modérément jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide fluorhydrique, mais en évitant de volatiliser l'acide sulfurique; puis on dose l'acide phosphorique et la totalité de la chaux. Si l'on retranche la somme de ces deux substances du poids trouvé pour le mélange de phosphate de chaux et de fluorure de calcium, la différence exprimera le poids du fluor éliminé, moins le poids de l'oxygène entré en combinaison; on aura donc la quantité de fluor cherchée en multipliant cette différence par 1,727. (Voy. 327, la séparation du fluor d'avec l'acide phosphorique.)

2° Lorsque la combinaison est riche en fluor, et facilement attaquable par l'acide sulfurique, on peut faire usage du procédé suivant: la matière est réduite en poudre impalpable, introduite dans un petit ballon, et mélangée avec un excès d'acide sulfurique. On adapte aussitôt au ballon, à l'aide d'un bon bouchon, un tube à chlorure de calcium,

puis on pèse tout le système aussi rapidement que possible. On chauffe alors le ballon; il se dégage du fluorure de silicium, dont on expulse les dernières traces à l'aide d'une petite pompe à air. On en détermine la quantité par la perte de poids qu'a éprouvée l'appareil après son complet refroidissement. D'après le poids de ce gaz, on calcule celui du fluor et de la silice. On détermine ensuite, par le procédé ordinaire, la quantité de silice qui reste dans le résidu (M. WÈHLER).

Ce procédé suppose que la combinaison contient une quantité suffisante de silice; s'il en est autrement, il faut ajouter un poids déterminé de ce corps que l'on défalque ensuite de la quantité trouvée à l'analyse.

DEUXIÈME GROUPE.

Ces acides ne précipitent pas de leur solution neutre par le chlorure de baryum, mais ils précipitent par le nitrate d'argent.

Acides Sulphydrique, Chlorhydrique, Bromhydrique, Iodhydrique et Cyanhydrique.

ACIDE SULFHYDRIQUE.

HS = 17.

DOSAGE.

344. L'hydrogène sulfuré libre, en dissolution aqueuse, peut être dosé à l'état de sulfure d'arsenic, AsS^3 , ou par les liqueurs titrées.

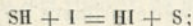
1° **Dosage à l'état de sulfure d'arsenic.** — On introduit la liqueur sulphydrique dans un flacon bouché à l'émeri, et on la mélange avec un excès d'une solution d'acide

arsénieux pur dans l'acide chlorhydrique. Quand le précipité s'est bien rassemblé, on le recueille sur un filtre taré, on le lave à l'eau froide, et, après dessiccation complète à 100 degrés, on le pèse. On aura la quantité d'hydrogène sulfuré HS, en multipliant par 0,4146 le poids obtenu de sulfure d'arsenic.

Pour doser, par ce procédé, l'hydrogène sulfuré gazeux, on reçoit le gaz dans une solution d'acide arsénieux dans la potasse caustique en excès. Quant l'absorption est terminée, on ajoute de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour rendre la liqueur acide, puis on traite le précipité comme il vient d'être dit. Lorsque l'hydrogène sulfuré doit être éliminé sous forme de gaz d'une substance solide, on introduit celle-ci, après l'avoir pesée, dans un ballon A (fig. 76) communiquant avec les deux fioles B et C, dans lesquelles se trouve la solution alcaline d'acide arsénieux. On verse peu à peu, par le tube *t*, de l'acide chlorhydrique sur la matière, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz. Afin d'expulser le gaz resté dans l'appareil, il faut alors chauffer légèrement le ballon, et verser ensuite par le tube *t* une solution concentrée de bicarbonate d'ammoniaque (M. FRESENIUS).

2° Dosage par les liqueurs titrées (sulfhydrométrie).

— La sulfhydrométrie repose sur la décomposition de l'hydrogène sulfuré par l'iode :



aussitôt que la réaction est achevée, la plus légère trace d'iode ajoutée en excès peut être accusée par la coloration bleue qu'il communique à l'empois d'amidon. Toutefois, pour que la réaction soit complète, la solution à analyser

ne doit pas contenir plus de 0,04 d'hydrogène sulfuré; s'il en est autrement, elle doit préalablement être étendue avec une quantité suffisante d'eau bouillie.

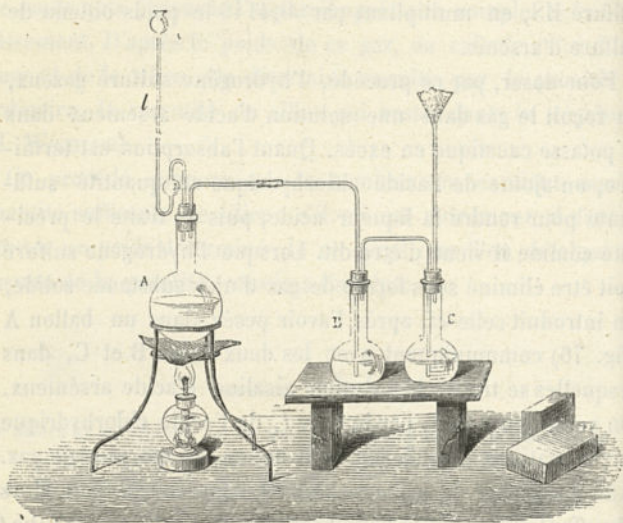


Fig. 76.

La liqueur titrée d'iode se prépare en dissolvant dans de l'iodure de potassium 7^{gr},463 d'iode, et en ajoutant ensuite la quantité d'eau nécessaire pour que la solution occupe rigoureusement 1 litre. De cette manière, chaque centimètre cube de la liqueur titrée exprimera 0^{gr},001 d'hydrogène sulfuré, HS.

Le mode d'opérer est fort simple : on prend un volume déterminé de la solution sulfurique, on l'introduit dans un grand ballon, et, après l'avoir étendue, s'il est nécessaire, avec de l'eau bouillie, on ajoute une petite quantité d'em-

pois d'amidon. A l'aide d'une burette graduée, on verse alors peu à peu la solution titrée d'iode, en ayant soin d'imprimer sans cesse un mouvement de rotation au ballon. Une seule goutte de la solution d'iode, ajoutée en excès, suffit pour communiquer à la liqueur une coloration bleue permanente (M. DUPASQUIER, M. BUNSEN).

Le procédé de dosage qui vient d'être décrit convient également très-bien pour la détermination de l'*acide sulfureux* et pour l'essai de l'*hyposulfite de soude*.

SÉPARATION.

Séparation d'avec les métaux.

345. Le soufre des sulfures se dose :

a. A l'état de *sulfate de baryte*, après avoir converti le soufre en acide sulfurique, en l'oxydant soit avec de l'acide nitrique fumant ou de l'eau régale, soit avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, soit enfin par voie sèche, avec un mélange de carbonate de soude et de salpêtre.

b. A l'état de *soufre* : on recueille sur un filtre taré le soufre qui se sépare fréquemment dans le traitement des sulfures par l'acide nitrique.

c. Lorsque les sulfures sont formés par des métaux dont les chlorures ne sont pas volatils, on peut les décomposer en y faisant passer à chaud un courant de chlore, et peser ensuite le résidu de chlorure.

1° **Attaque des sulfures par voie humide.** — A l'exception des sulfures de plomb, de baryum, de strontium et de calcium, dont les sulfates correspondants sont insolubles ou

peu solubles, tous les sulfures métalliques peuvent être oxydés par l'acide nitrique fumant. Dans ce but, on réduit le sulfure en poudre fine, on en pèse une certaine quantité que l'on introduit dans un grand ballon, et l'on y verse, avec précaution, une petite quantité d'acide nitrique fumant, qui doit être entièrement exempt d'acide sulfurique. Il se manifeste d'abord une action extrêmement vive; lorsqu'elle s'est calmée, on ajoute, par petites portions, la quantité d'acide nécessaire pour décomposer complètement le sulfure, on chauffe ensuite, puis on étend le tout avec beaucoup d'eau.

Cependant, en opérant de cette manière, il est rare d'arriver à une oxydation complète du soufre, il s'en sépare presque toujours une certaine quantité lorsque le sulfure ne se trouve pas immédiatement en présence d'un grand excès d'acide nitrique. Pour éviter autant que possible cet inconvénient, il vaut mieux peser la substance à analyser dans un petit tube de verre fermé par un bouchon, que l'on jette dans un flacon à large goulot, bouché à l'émeri, et contenant déjà l'acide nitrique en quantité plus que suffisante pour décomposer tout le sulfure. Il est nécessaire que le flacon dont on fait usage soit d'une assez grande capacité et à parois très-résistantes; il doit être fermé immédiatement après l'introduction du sulfure. Lorsque la réaction, qui est d'abord très-vive, s'est calmée, on remue le flacon à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz; on maintient ensuite le bouchon soulevé et l'on chauffe légèrement.

Si tout le soufre est oxydé, on aura alors une liqueur parfaitement claire qu'il suffira d'étendre de beaucoup d'eau et de mélanger ensuite avec du chlorure de baryum en excès pour précipiter l'acide sulfurique formé à l'état de sulfate

de baryte. Ce précipité doit être recueilli sur un filtre et lavé rapidement avec de l'eau bouillante jusqu'à ce que le liquide filtré ne soit plus troublé par l'acide sulfurique. La quantité cherchée de soufre s'obtiendra en multipliant par 0,1372 le poids obtenu de sulfate de baryte.

On peut aussi commencer le lavage du précipité par décantation; de cette manière, on le débarrasse plus complètement du nitrate de baryte qu'il retient avec beaucoup de force et qui tend à rendre les eaux de lavage laiteuses.

Malgré les précautions qui viennent d'être indiquées, il arrive fréquemment que l'oxydation n'est pas complète, et qu'une quantité plus ou moins considérable de soufre indissous nage dans la liqueur acide. Dans ce cas, on peut, lorsque la substance ne contient pas de bismuth, projeter par petites portions du chlorure de potasse dans l'acide, et laisser digérer au bain-marie jusqu'à ce que tout le soufre soit dissous; on ajoute ensuite de l'eau, et on traite la solution comme il vient d'être dit. Mais, en présence du bismuth, il ne convient pas de terminer l'oxydation à l'aide du chlorate de potasse; il faut alors ajouter beaucoup d'eau à l'acide tenant le soufre en suspension, recueillir celui-ci sur un filtre taré, le laver très-complètement avec de l'acide acétique dilué, puis le dessécher à 100 degrés, et le peser. Après avoir séparé de la liqueur filtrée le bismuth à l'état de sulfure (128, 2°), on ajoute de l'acide chlorhydrique, et l'on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum en excès. Le poids du soufre obtenu directement doit être ajouté à celui que l'on déduit du sulfate de baryte.

La liqueur séparée du précipité de sulfate de baryte contient, en présence de l'excès de chlorure de baryum ajouté, tous les métaux qui étaient primitivement combinés au soufre;

on les dose par les procédés ordinaires après que le baryum a été éliminé par un excès d'acide sulfurique.

Pour éviter la présence de l'acide nitrique, qui complique toujours le dosage du sulfate de baryte, on peut, dans bien des cas, effectuer l'oxydation du sulfure à l'aide d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse. On verse de l'acide chlorhydrique pur et concentré sur la substance à analyser, on chauffe, et l'on ajoute ensuite du chlorate de potasse par petites portions, jusqu'à ce que le soufre qui se sépare ait pris une couleur jaune pure. Après avoir expulsé par la chaleur tout l'excédant de chlore, on étend de beaucoup d'eau, on recueille le soufre libre sur un filtre taré, puis on précipite, comme ci-dessus, l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

2° Attaque des sulfures par voie sèche. — Lorsque le sulfure à analyser ne perd pas de soufre par la calcination, on le réduit en poudre fine, on en prend un poids déterminé, que l'on mêle avec 3 parties de carbonate de soude anhydre et 3 parties de nitrate de potasse.

Si, au contraire, le sulfure perd du soufre quand on le chauffe, il faut le mêler avec 4 parties de carbonate de soude, 8 parties de nitrate de potasse et 16 parties de chlorure de sodium parfaitement sec. Dans l'un et l'autre cas, on rend le mélange aussi intime que possible en le remuant avec une baguette de verre arrondie à son extrémité, qu'on nettoie ensuite avec du carbonate de soude. On place ce mélange dans un creuset de porcelaine et on le chauffe lentement et graduellement jusqu'à ce qu'il soit en parfaite fusion. Après l'avoir maintenu pendant quelque temps en cet état, on le laisse refroidir, puis on épuise la matière par l'eau bouillante et l'on isole, au moyen du filtre, le résidu insoluble de la

partie dissoute. L'acide sulfurique provenant de l'oxydation du soufre se trouve dans la liqueur filtrée à l'état de sulfate alcalin; on le dose comme à l'ordinaire en acidifiant par l'acide chlorhydrique et en précipitant ensuite par le chlorure de baryum.

Le métal primitivement combiné au soufre est à doser dans le résidu insoluble; il peut s'y trouver soit à l'état métallique, soit sous la forme d'oxyde ou de carbonate.

Voyez, pour l'attaque des sulfures par le chlore gazeux, le procédé décrit pour l'analyse des sulfures multiples (148, page 226).

ACIDE CHLORHYDRIQUE.



DOSAGE.

346. L'acide chlorhydrique se dose toujours à l'état de chlorure d'argent, AgCl , dont on détermine le poids par la pesée directe ou par les liqueurs titrées.

1° Dosage à l'état de chlorure d'argent. — On ajoute à la liqueur un excès de nitrate d'argent, et, après l'avoir agitée avec force pour réunir le précipité, on l'abandonne dans un endroit chaud jusqu'à ce qu'elle soit tout à fait limpide. Cet effet ne tarde pas à se produire, car le chlorure d'argent se dépose beaucoup mieux en présence de nitrate d'argent ou d'acide nitrique libre, que lorsqu'il a été obtenu en précipitant un sel d'argent par un excès d'acide chlorhydrique. Une fois rassemblé, on recueille et l'on traite ce précipité comme il a été dit au dosage de l'argent (106, 1°).

Il arrive quelquefois que l'acide chlorhydrique à doser se trouve en présence d'hydrogène sulfuré, dont on a saturé la liqueur pour en précipiter certains métaux. On doit alors ne verser le nitrate d'argent qu'après avoir détruit l'excédant d'hydrogène sulfuré, sans quoi le précipité serait un mélange de chlorure et de sulfure d'argent. On y parvient au moyen d'une solution de sulfate de sesquioxyde de fer, préparée à l'avance, que l'on ajoute en quantité suffisante au liquide à analyser. Par là, tout l'hydrogène sulfuré se décompose en réduisant le sel de fer au minimum d'oxydation; après avoir séparé le dépôt de soufre, on traite le liquide filtré par le nitrate d'argent, en procédant comme il vient d'être dit. On ne peut avoir recours à la chaleur pour éliminer l'hydrogène sulfuré, parce qu'on s'exposerait à perdre une partie du gaz chlorhydrique. La précipitation de l'hydrogène sulfuré par l'acide arsénieux ou par un sel de cuivre est également à éviter; car dans ce cas les sulfures d'arsenic ou de cuivre entraînent toujours une petite quantité de chlorure.

Le chlorure d'argent étant multiplié par 0,2544 donne le poids de l'acide chlorhydrique, et par 0,2474 celui du chlore correspondant.

2° Dosage par les liqueurs titrées. — On peut doser très-exactement le chlore au moyen d'une solution titrée de nitrate d'argent. Pour saisir facilement la fin de l'opération, on ajoute à la solution un peu de phosphate de soude qui ne donne, avec le nitrate d'argent, un précipité jaune persistant par l'agitation que lorsque tout le chlore est éliminé. La liqueur titrée dont on fait usage contient, par centimètre cube, 305 milligrammes d'argent, quantité qui représente 10 milligrammes de chlore. Voici comment on opère :

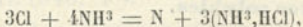
On dissout 1 gramme du sel à analyser dans 50 centimètres cubes d'eau distillée, on y ajoute 5 centimètres cubes d'une solution de phosphate de soude pur saturée à froid, et, si la liqueur est acide, on la sature par le carbonate de soude. On y verse ensuite, au moyen d'une burette divisée en dixièmes de centimètre cube, la solution de nitrate d'argent, jusqu'à ce que le précipité se maintienne légèrement jaune par l'agitation. Le volume consommé de liqueur d'argent, fait immédiatement connaître la proportion centésimale de chlore contenue dans la substance (M. LEVOL).

Au phosphate de soude, on peut avantageusement substituer le chromate neutre de potasse, car le chromate d'argent, étant coloré en rouge très-foncé, permet de saisir encore plus facilement le moment où le chlore est entièrement précipité (M. MOHR.)

347. Dosage du chlore libre.

Lorsqu'il y a du chlore libre dans un liquide, on le dose par l'un des procédés suivants :

1° On transforme d'abord le chlore en chlorure en y versant un excès d'ammoniaque :



puis on sursature par l'acide nitrique, et l'on précipite par le nitrate d'argent.

2° On reçoit le chlore gazeux dans une solution d'iodure de potassium, ou bien, si le chlore est dissous dans un liquide, on ajoute à celui-ci un excès d'iodure de potassium. Par là, chaque équivalent de chlore déplacera un équivalent d'iode; il suffira de déterminer l'iode libre pour en déduire avec beaucoup d'exactitude la quantité de chlore.

3° Quand un liquide contient à la fois du chlore libre et du chlore combiné, on en prend une portion pesée, on la mélange avec un excès d'ammoniaque, et on la précipite par le nitrate d'argent après l'avoir sursaturée par l'acide nitrique; le poids du chlorure d'argent servira à calculer la quantité totale de chlore. A une autre portion du liquide, on ajoute un excès d'iodure de potassium et l'on détermine la quantité de chlore libre par la quantité d'iodure déplacé.

On arrive également à déterminer les proportions relatives de chlore libre et de chlore combiné, en mélangeant le liquide avec un excès d'acide sulfureux en dissolution limpide; chaque équivalent de chlore libre transforme un équivalent d'acide sulfureux en acide sulfurique. On précipite par le nitrate de baryte et l'on pèse le sulfate de baryte formé; le poids du sulfate de baryte multiplié par 0,3047 fait connaître la quantité de chlore libre. On détermine ensuite dans la liqueur filtrée la quantité totale de chlore en la précipitant par le nitrate d'argent (EBELMEN).

a. Séparation d'avec les métaux.

348. Chlorures solubles.

Généralement on dose le chlore de tous les chlorures solubles dans l'eau, en précipitant par le nitrate d'argent leur solution préalablement acidifiée par l'acide nitrique, et en opérant d'ailleurs comme il vient d'être dit pour le dosage de l'acide chlorhydrique libre. L'addition d'acide nitrique est nécessaire toutes les fois que le liquide à précipiter est neutre ou alcalin. Les combinaisons insolubles dans l'eau, mais qui se dissolvent dans l'acide nitrique étendu, telles que les oxychlorures, sont encore traitées de

la même manière. Toutefois, il y a des cas où la solution ne peut être traitée par le nitrate d'argent qu'après l'élimination du métal combiné au chlore. S'agit-il, par exemple, de doser le chlore du chlorure d'étain ou du chlorure d'antimoine, on commettrait une grave erreur en précipitant directement la liqueur par le nitrate d'argent, parce que, avec le chlorure d'argent, il se déposerait du stannate d'argent ou un sel basique d'antimoine. On doit donc commencer par précipiter ces métaux par l'hydrogène sulfuré. Dans l'analyse des chlorures de chrome, il faut également éliminer d'abord le métal en traitant la solution par un excès d'ammoniaque, car le nitrate d'argent ne précipite que les deux tiers du chlore du chlorure vert de chrome (M. PÉLIGOT.)

Au reste, tous les métaux du premier, du deuxième et du troisième groupe peuvent être éliminés de la solution par l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammoniaque, avant d'y verser le nitrate d'argent destiné à précipiter le chlore. Seulement, il faut opérer à froid pour ne pas perdre de l'acide chlorhydrique, et traiter ensuite la liqueur par le sulfate de sesquioxyde de fer pour détruire l'excédant d'hydrogène sulfuré (346, 1°).

Pour analyser les chlorures alcalins ou alcalino-terreux, on peut doser le métal à l'état de sulfate et déterminer le chlore par différence. Dans ce but, on traite la substance, dans un creuset de platine, par l'acide sulfurique. Après avoir chassé par la chaleur l'excédant d'acide sulfurique, on laisse refroidir et l'on pèse. Cette méthode ne serait pas applicable à l'analyse des chlorures d'argent, de plomb, de mercure et d'étain que l'acide sulfurique n'attaque pas ou ne décompose qu'incomplètement.

349. Chlorures insolubles.

Les seuls chlorures insolubles dans l'eau et dans l'acide nitrique sont ceux de plomb, d'argent et le protochlorure de mercure.

On dose ordinairement par différence le chlore des chlorures de plomb et d'argent, en chauffant un poids déterminé de la substance à analyser dans une atmosphère d'hydrogène et en pesant le résidu de métal. On se sert, pour effectuer cette réduction, de l'appareil représenté dans la figure 62, p. 277. Une chaleur trop intense doit être évitée pour l'analyse du chlorure de plomb, car ce métal se volatilise d'une manière sensible à une température élevée.

On peut aussi doser directement le chlore combiné à ces métaux. Dans ce but on mêle le chlorure d'argent ou de plomb avec trois à quatre fois son poids de carbonate double de potasse et de soude, et l'on fait fondre ce mélange dans un creuset de porcelaine. Après le refroidissement, on reprend la masse par l'eau, qui ne dissout que le chlorure alcalin, puis on sursature la liqueur filtrée par l'acide nitrique, et l'on précipite par le nitrate d'argent en opérant comme il a été dit ci-dessus.

Quant au protochlorure de mercure, on le fait digérer à chaud avec une lessive de potasse caustique pure. Par là, il se transforme complètement en oxydure, en cédant à l'alcali le chlore que l'on dose dans la liqueur filtrée. Pour déterminer le mercure, on dissout l'oxydure dans l'eau régale, puis on sature par la potasse la majeure partie de l'acide libre, et, après avoir ajouté à la solution un excès de cyanure de potassium, on la précipite par l'hydrogène sulfuré (112).

SÉPARATION.

b. Séparation d'avec les acides.**350. Chlorures et sulfures.**

1° Pour séparer l'acide chlorhydrique et l'acide sulfhydrique, libres ou combinés, on peut traiter la liqueur par une solution de nitrate de cuivre ou d'acide arsénieux additionnée d'un peu d'acide nitrique. Par là, le soufre est complètement précipité à l'état de sulfure insoluble, tandis que l'acide chlorhydrique reste dissous. Toutefois, cette manière d'opérer donne souvent des résultats fautifs, car une partie du chlorure est facilement entraînée par le précipité de sulfure. Le procédé suivant doit être préféré.

2° On précipite simultanément les deux corps par un excès de nitrate d'argent; on recueille le mélange de sulfure et de chlorure d'argent sur un filtre taré, et, après l'avoir lavé et desséché à 100 degrés, on le pèse. On détermine ensuite la quantité de soufre contenue dans un poids déterminé du précipité, en opérant comme il a été dit pour le dosage du soufre des sulfures (345).

3° Quand le chlorure à doser est dans une liqueur acide qui contient en même temps de l'hydrogène sulfuré, le mieux est de détruire ce dernier à l'aide d'une solution de sulfate de sesquioxyde de fer, comme il a été dit précédemment (346, 1°). Dans une autre portion de la liqueur primitive, on peut doser l'hydrogène sulfuré par les liqueurs titrées.

-ACIDE BROMHYDRIQUE.

$$\text{BrH} = 81.$$

DOSAGE.

351. Le brome présente dans toutes ses combinaisons la plus grande analogie avec le chlore. On les dose sous forme de bromure d'argent, AgBr , ou par les liqueurs filtrées.

1° Dosage à l'état de bromure d'argent. — On détermine l'acide bromhydrique que contient une solution, en le précipitant par un excès de nitrate d'argent. On opère d'ailleurs exactement comme pour le dosage de l'acide chlorhydrique (346, 1°). Le poids du bromure d'argent, multiplié par 0,4308, fait connaître la quantité d'acide bromhydrique, et par 0,4255 celle du brome correspondant.

2° Dosage par les liqueurs titrées. — Ce procédé, très-expéditif, est fondé sur le principe suivant : quand on ajoute de l'eau de chlore à la solution d'un bromure, le chlore se substitue au brome, qui devient libre, et colore la liqueur en jaune. Si l'on chauffe cette liqueur, elle laisse dégager le brome et se décolore complètement. Dans cet état, une nouvelle addition de chlore déterminera encore une coloration jaune, et ce phénomène se reproduira jusqu'à ce que tout le brome soit expulsé ; la liqueur froide reste alors tout à fait incolore quand on y ajoute quelques gouttes d'eau de chlore, en sorte qu'il est toujours facile de saisir la fin de l'opération.

L'eau de chlore doit être titrée au moment d'en faire usage. Dans ce but, on en remplit une burette graduée qu'on entoure d'un papier noir et qu'on ferme incomplètement avec un bouchon de liège, puis on la verse, par petites portions, dans un matras contenant un poids déterminé de bromure de potassium dissous dans l'eau et acidifié par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Après avoir chauffé le ballon jusqu'à décoloration complète du liquide, on le laisse refroidir pendant quelques minutes, puis on ajoute encore un peu d'eau de chlore. On recommence cette opération jusqu'à ce que le liquide ne se colore plus par une nouvelle addition de chlore. On connaît ainsi approximativement la quantité de brome que représente un volume déterminé d'eau de chlore; une seconde expérience permet d'établir ce titre avec exactitude.

S'agit-il d'appliquer ce procédé à la détermination du brome dans une eau minérale, on la concentre d'abord, puis on l'introduit dans un petit ballon avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et l'on détermine le volume d'eau de chlore consommé pour que le liquide ne donne plus aucune trace de coloration jaune. Lorsque le bromure se trouve en présence de sels de fer et de manganèse, on évapore à sec le liquide à analyser, et on reprend le résidu par l'eau distillée (M. FIGUIER).

352. Dosage du Brome libre.

Les divers procédés qui ont été décrits pour le dosage du chlore libre conviennent également pour celui du brome. Pour éviter toute perte quand on transforme le brome en bromhydrate d'ammoniaque au moyen de l'ammoniaque caustique, il faut effectuer la réaction dans un grand ballon

muni d'un tube en S, et d'un tube à dégagement plongeant dans une solution étendue d'ammoniaque.

SÉPARATION.

a. Séparation d'avec les métaux.

353. L'analyse des bromures se fait de la même manière et par les mêmes procédés que celle des chlorures correspondants. La décomposition des bromures par l'acide sulfurique doit toujours être faite dans un creuset de porcelaine, car le brome libre qui se dégage attaquerait le platine.

b. Séparation d'avec les acides.

354. Bromures et Sulfures.

Cette séparation s'effectue d'après les procédés décrits pour le dosage du chlore en présence des sulfures ou de l'hydrogène sulfuré (350).

355. Brome et Chlore.

La séparation du chlore d'avec le brome se présente fréquemment en analyse, car ces deux corps se trouvent presque toujours ensemble dans la nature. On ne connaît pas de procédé rigoureux qui permette d'effectuer leur séparation réelle, mais on parvient à déterminer avec exactitude leurs proportions relatives à l'aide d'une méthode indirecte.

1° *Méthode directe.* — On met la solution à analyser dans une éprouvette très-allongée, munie d'un robinet inférieur, on y verse une couche d'éther, et l'on fait arriver au fond de l'éprouvette un courant de chlore pur. On bouche ensuite

l'éprouvette et on l'agite vivement; par là, l'éther prend une teinte jaune d'autant plus foncée que la proportion de brome est plus forte. On abandonne ce mélange au repos, puis on laisse écouler l'eau chlorée au moyen du robinet inférieur. Il faut ensuite laver la partie éthérée en l'agitant à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, puis l'agiter une dernière fois avec une lessive très-faible de potasse caustique pure. On évapore le tout à siccité, on calcine légèrement le résidu, on le dissout dans l'eau, et, après avoir acidifié la solution avec de l'acide nitrique, on précipite le brome par le nitrate d'argent (351, 1°). Pour déterminer le chlore, on précipite une autre portion par un excès de nitrate d'argent, et l'on retranche du poids de ce mélange de chlorure et de bromure d'argent le poids déjà trouvé du bromure d'argent.

Un mélange de chlorure et de bromure d'argent pourrait être traité de la même manière, cependant il est préférable de le réduire d'abord par l'action du zinc et de l'acide sulfurique, de filtrer la liqueur, de la concentrer, d'y ajouter de l'éther, et de la traiter ensuite par le chlore (MM. O. HENRY).

2° *Méthodes indirectes.*

a. MÉTHODE DE M. H. ROSE. — Cette méthode est fondée sur le principe suivant : si l'on chauffe un mélange de chlorure et de bromure d'argent dans une atmosphère de chlore, tout le brome sera éliminé et remplacé par une quantité équivalente de chlore. D'après cela, on aura la quantité de brome en multipliant par 4,798 la perte de poids qu'aura subie le mélange. En effet, le brome éliminé est à la perte de poids comme l'équivalent du brome 80 est à (80—35,5), différence des équivalents du brome et du chlore. Voici comment on opère :

On précipite simultanément le chlore et le brome par un excès de nitrate d'argent, et, après avoir lavé, desséché et fondu le mélange de chlorure et de bromure d'argent, on en détermine exactement le poids (106, 1°). On retire ensuite la matière du creuset en la faisant fondre et la coulant dans une capsule, puis on en introduit une certaine quantité dans

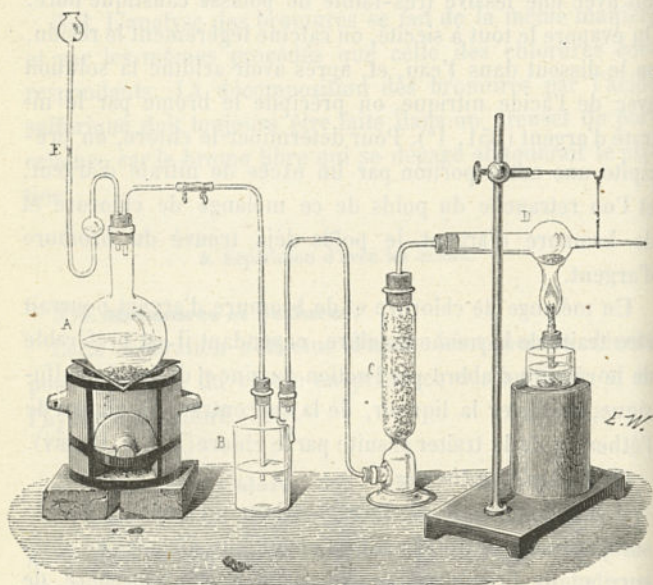


Fig. 77.

un tube à boule exactement taré, on la chauffe jusqu'à fusion, et, après le refroidissement, on pèse avec soin. Il faut alors mettre le tube à boule D en communication avec un appareil ABCE (fig. 77) dégageant du chlore lavé et desséché. A l'aide d'une lampe à alcool, on chauffe le tube D

pendant une demi-heure environ, en ayant soin de le retourner plusieurs fois pour que le chlore puisse réagir sur toutes les parties de la matière, puis on l'enlève, on le chauffe encore pendant quelques instants en le maintenant incliné pour expulser le chlore, on le laisse refroidir et on le pèse. Comme contrôle, on fait de nouveau passer du chlore sur la matière maintenue en fusion, et l'on recommence cette opération plusieurs fois, s'il est nécessaire, jusqu'à ce qu'il y ait concordance parfaite entre deux pesées consécutives.

b. MÉTHODE DE M. WACKENRODER. — Au lieu de traiter par le chlore le mélange de chlorure et de bromure d'argent, on peut aussi le réduire en le chauffant dans un courant d'hydrogène, et peser, après le refroidissement, le résidu d'argent métallique. On connaît alors la quantité d'argent que contient un poids déterminé du mélange de chlorure et de bromure, ce qui suffit pour calculer les proportions relatives de brome et de chlore. (Voy. cinquième partie, *Calcul des analyses indirectes.*)

Observations. — Les méthodes qui précèdent sont très-exactes quand le brome se trouve en quantité notable en présence du chlore; mais elles conduisent facilement à des résultats fautifs lorsque le mélange des sels d'argent n'en contient qu'une faible proportion. On obvie à cet inconvénient, et l'on rend ces procédés applicables à tous les cas, en précipitant le chlore et le brome par une quantité insuffisante de nitrate d'argent. De cette manière, le brome, étant précipité le premier, se trouvera toujours en totalité dans le mélange de bromure et de chlorure d'argent, tandis que le chlore y sera en quantité d'autant plus faible qu'on aura ajouté moins de nitrate d'argent. L'expérience démontre

que, pour des mélanges de chlore et de brome contenant 1 millième, 1 dix-millième, 2 cent-millièmes et 1 cent-millième de ce dernier corps, il convient d'employer respectivement 1 sixième, 1 dixième, 1 trentième et 1 soixantième de la quantité de nitrate d'argent nécessaire pour la précipitation complète; le mélange de chlorure et de bromure d'argent est alors suffisamment riche en brome pour pouvoir être soumis à l'action du chlore. Il est nécessaire d'effectuer cette précipitation partielle dans une liqueur froide, de laisser longtemps le précipité en contact avec le liquide, de l'agiter fréquemment et de le laver ensuite avec le plus grand soin (M. FEHLING).

c. A l'aide des liqueurs titrées, on peut déterminer très-rapidement les proportions relatives de chlore et de brome. On dose d'abord dans une portion de la liqueur simultanément le chlore et le brome par le nitrate d'argent, puis dans une autre seulement le brome (351, 2°).

ACIDE IODHYDRIQUE.

III = 128.

DOSAGE.

356. On dose l'iode sous forme d'iodure d'argent, AgI, en le précipitant par le nitrate d'argent, ou sous celle d'iodure de palladium, PdI, au moyen du nitrate ou du chlorure de palladium. L'emploi de ce dernier réactif permet de séparer directement l'iode d'avec le chlore et le brome.

1° **Dosage à l'état d'iodure d'argent.** — On a recours à ce mode de dosage toutes les fois que l'acide iodhydrique

n'est en présence d'aucun autre corps susceptible d'être précipité par le nitrate d'argent. On opère d'ailleurs exactement d'après le procédé décrit pour le dosage de l'acide chlorhydrique (346, 1°). Le poids de l'iodure d'argent, multiplié par 0,5404, fait connaître la quantité d'iode, et par 0,5424, celle de l'acide iodhydrique.

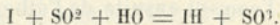
2° **Précipitation par le nitrate de palladium.** — Ce procédé consiste à verser dans la liqueur à analyser une solution de nitrate ou de chlorure de palladium aussi longtemps qu'elle y produit encore un précipité. Après un ou deux jours de repos, on recueille le précipité brun foncé sur un double filtre, dont l'un sert de tare à l'autre, on le lave avec soin à l'eau chaude, puis on le chauffe à une température qui ne doit pas dépasser 80 degrés, jusqu'à ce que son poids ne varie plus. On accélère beaucoup cette dessiccation en versant sur le précipité lavé, d'abord de l'alcool, pour lui enlever l'eau, et ensuite de l'éther, pour en éliminer l'alcool. Dans tous les cas, il faut éviter de soumettre le précipité à la température de 100 degrés, car il perdrait alors une certaine quantité d'iode. Le moyen le plus sûr de prévenir toute altération de l'iodure de palladium consiste à le dessécher dans le vide, sur de l'acide sulfurique. Le poids de l'iodure de palladium multiplié par 0,7046 donne la quantité d'iode; en le multipliant par 0,7062, on aurait celle de l'acide iodhydrique (M. LASSAIGNE).

Au lieu de dessécher l'iodure de palladium et d'en déterminer directement le poids, on peut le détruire par la calcination dans un creuset de platine ou de porcelaine, et peser le résidu de palladium. Le poids de ce résidu multiplié par 3,385 fait connaître la quantité d'iode (M. H. ROSE).

357. Dosage de l'iode libre.

Le dosage de l'iode libre a une grande importance, car il se rattache à une méthode générale pour la détermination de beaucoup de substances (chlore, brome, hypochlorites, chlorates, chromates, hydrogène sulfuré, acide sulfureux, etc.). On l'effectue avec exactitude et rapidité au moyen des liqueurs titrées.

1° MÉTHODE DE M. BUNSEN. — Cette méthode ingénieuse est fondée sur l'action mutuelle de l'acide sulfureux et de l'iode libre en présence de l'eau. Au sein de liqueurs très-étendues, l'iode est par là transformé en acide iodhydrique, et l'acide sulfureux en acide sulfurique. Si le liquide ne contient pas plus de 4 à 5 centièmes d'acide sulfureux, la réaction précédente est complète et peut rigoureusement être exprimée par l'équation :



Il n'en serait pas de même avec des liqueurs plus concentrées, car alors les acides sulfurique et iodhydrique qui ont pris naissance, donnent lieu à la réaction inverse, c'est-à-dire qu'ils régénèrent de l'iode, de l'acide sulfurique et de l'eau.

Quand on verse avec précaution une solution d'iode dans un liquide contenant de l'acide sulfureux, et que l'on a préalablement additionné d'un peu d'empois d'amidon, la liqueur restera parfaitement incolore tant qu'il existe de l'acide sulfureux; mais aussitôt que sa transformation en acide sulfurique est complète, la plus petite quantité d'iode ajoutée en excès détermine une belle coloration bleue qui permet de saisir avec netteté la fin de l'opération. Ce mode

de dosage exige deux liqueurs titrées : l'une d'iode, l'autre d'acide sulfureux.

Solution normale d'iode. — On dissout 5 grammes d'iode chimiquement pur dans une solution concentrée d'iodure de potassium, et l'on ajoute ensuite la quantité d'eau nécessaire pour que la liqueur occupe exactement le volume d'un litre. On a ainsi une solution contenant 5 décigrammes d'iode par centimètre cube, qui n'éprouve pas d'altération quand elle est conservée dans des flacons bien bouchés.

On trouve, dans le commerce, de l'iode pur entièrement exempt de chlore; avant de l'employer, il faut avoir soin de le dessécher en l'abandonnant pendant longtemps sous une cloche en présence d'acide sulfurique concentré. Quant à l'iodure de potassium, on doit s'assurer que sa solution aqueuse est incolore et ne brunit pas par une addition d'acide chlorhydrique.

Solution d'acide sulfureux. — On prépare une solution d'acide sulfureux, saturée à la température ordinaire, et on la conserve dans des fioles bouchées dont le goulot plonge dans l'eau. Pour l'usage, on mélange 30 à 40 centimètres cubes de cette solution concentrée avec 5 litres d'eau.

Le titre de cette solution étendue s'établit comme il suit : à l'aide d'une pipette jaugée (15), on en mesure exactement 100 centimètres cubes, on les laisse écouler dans un ballon, on ajoute quelques centimètres cubes d'empois d'amidon récemment préparé, puis, au moyen de la burette de Gay-Lussac, on y verse peu à peu la solution normale d'iode, jusqu'à ce que le liquide prenne une coloration bleue qui persiste par l'agitation.

Le volume consommé de la solution d'iode fait connaître

la quantité d'iode à laquelle correspond un volume de 100 centimètres cubes d'acide sulfureux. Comme cet acide est très-altérable, il est nécessaire d'en déterminer le titre avant chaque série d'expériences.

Pratique de l'opération. — Pour doser l'iode libre en dissolution, on y ajoute la solution d'acide sulfureux, successivement par volumes de 100 centimètres cubes à la fois, jusqu'à ce que le liquide soit tout à fait décoloré. Il contient alors un excès d'acide sulfureux qu'on détermine, après addition d'amidon, au moyen de la solution normale d'iode. Si l'on retranche cet excès de la quantité totale d'acide sulfureux ajouté, on connaît la portion utilisée, et par suite la quantité d'iode. Quand l'iode est à l'état solide, on le pèse, on le dissout au moyen de l'iodure de potassium (1 partie d'iodure et 10 d'eau), et l'on traite la solution comme il vient d'être dit.

2^o MÉTHODE DE M. MOHR. — Cette méthode ne diffère de la précédente que par la substitution d'une solution titrée d'arsénite de soude, qui peut se conserver indéfiniment, à la solution d'acide sulfureux, qui est très-altérable. En présence de l'iode, l'arsénite de soude se transforme complètement en arséniate; cette réaction a déjà été utilisée pour le dosage de l'acide arsénieux (95, 6^o, page 164).

Pour préparer la solution normale d'arsénite de soude, on pèse 1^{sr},949 d'acide arsénieux pur et en poudre, on l'introduit dans un petit ballon, on ajoute 4 à 5 grammes de bicarbonate de soude pur et une suffisante quantité d'eau, puis on chauffe le tout jusqu'à ce que, l'effervescence achevée, le liquide soit parfaitement limpide. Cette solution doit être étendue d'une quantité d'eau suffisante pour qu'elle occupe exactement le volume d'un litre; elle con-

tient alors, par centimètre cube, la quantité d'acide arsénieux susceptible d'être transformée en acide arsénique par 0^{sr},005 d'iode, et correspond par conséquent à la solution normale d'iode dont il a été question dans la méthode précédente.

3° Quand un liquide contient à la fois de l'iode libre et de l'iode combiné, on le divise en deux parties : dans l'une on dose l'iode libre par les liqueurs titrées, à l'autre on ajoute un excès d'acide sulfureux et on précipite l'iode par le nitrate d'argent ; la différence fait connaître la quantité d'iode combiné. Avant de recueillir le précipité d'iodure d'argent, il faut le faire digérer avec de l'acide nitrique pour détruire le sulfate d'argent qui a pu être entraîné.

SÉPARATION.

a. Séparation d'avec les métaux.

358. Iodures solubles.

On effectue cette séparation en précipitant l'iode par le nitrate d'argent ou par le chlorure de palladium.

Lorsque l'iode doit être précipité sous forme d'iodure d'argent d'une solution qui contient des alcalis libres, il ne faut d'abord saturer par l'acide nitrique que la majeure partie de l'alcali, ajouter ensuite un excès de nitrate d'argent, puis de l'acide nitrique en quantité suffisante pour rendre le liquide franchement acide. Si l'on versait immédiatement un excès d'acide nitrique dans la solution à analyser, il pourrait s'en séparer de l'iode libre que le nitrate d'argent ne transformerait qu'incomplètement en iodure.

La séparation de l'iode sous forme d'iodure de palladium s'effectue comme il a été dit au dosage de l'iode (356, 2°).

359. **Iodures insolubles.**

L'iode forme des composés insolubles avec le cuivre, le mercure et le palladium. Pour dissoudre ces combinaisons, il faut éviter de les traiter par l'acide nitrique, qui mettrait facilement une partie de l'iode en liberté. Il vaut mieux les décomposer en les faisant bouillir avec de la potasse, et verser l'iode dans la liqueur filtrée en observant les précautions indiquées ci-dessus.

b. Séparation d'avec les acides.

360. **Iodures et Sulfures.**

Les procédés décrits pour séparer les sulfures d'avec les chlorures s'appliquent également aux iodures.

361. **Iode et Chlore.**

Pour séparer l'iode d'avec le chlore, on peut mettre à profit la facilité avec laquelle le chlore d'argent se dissout dans l'ammoniaque. Dans ce but, on ajoute de l'ammoniaque en excès au liquide à analyser, on le filtre, s'il est nécessaire, puis on y verse un excès de nitrate d'argent. Après la séparation de l'iodure d'argent, on précipite le chlorure d'argent en acidifiant la liqueur filtrée par l'acide nitrique. Mais ce mode de séparation n'est pas susceptible de beaucoup d'exactitude, l'iodure d'argent n'étant pas complètement insoluble dans l'ammoniaque. Dans des recherches précises on sépare ces deux corps à l'aide des procédés suivants :

1° Le nitrate de palladium permet de séparer rigoureusement l'iode d'avec le chlore. On ajoute un excès de ce réactif à la solution des deux corps, et l'on soumet le précipité d'iodure de palladium au traitement décrit plus haut (356, 2°). Tout le chlore se trouve dans la liqueur filtrée, mais, avant de le précipiter par le nitrate d'argent, il faut éliminer le palladium, dont une partie serait entraînée par le chlorure d'argent. On y parvient en saturant la solution par l'hydrogène sulfuré, séparant le sulfure de palladium par le filtre, et ajoutant au liquide filtré une solution de sulfate de sesquioxyde de fer pour détruire l'excédant d'hydrogène sulfuré (346, 1°).

Pour éviter ce traitement de la liqueur filtrée, qui complique le dosage du chlore, on peut diviser le liquide à analyser en deux parties, doser l'iode dans l'une au moyen du nitrate de palladium, et précipiter simultanément l'iode et le chlore dans l'autre par un excès de nitrate d'argent. La quantité de chlore se détermine alors par différence.

2° On précipite les deux corps par un excès de nitrate d'argent, et on chauffe le précipité dans un courant de chlore, en opérant comme pour le traitement d'un mélange de bromure et de chlorure d'argent (355, 2°, a). Tout l'iode est éliminé; sa quantité s'obtient en multipliant la perte de poids par 2,569.

Quand l'iode est en très-petite quantité relativement au chlorure, il faut précipiter la solution par une quantité insuffisante de nitrate d'argent, en opérant comme il a été dit plus haut (355, 2°, *Observations*).

362. Iode et Brome.

A une portion du liquide à analyser, on ajoute un excès

de nitrate d'argent, et l'on détermine le poids du précipité d'iodure et de bromure d'argent; dans une autre, on dose seulement l'iode en le précipitant par le chlorure de palladium, et l'on détermine le brome par différence.

Le nitrate de palladium ne doit pas être substitué au chlorure, car il précipiterait en même temps une partie du brome. On éviterait, toutefois, cet entraînement du bromure de palladium en ajoutant préalablement à la liqueur une quantité suffisante de chlorure de sodium.

363. Iode, Brome, Chlore.

A l'aide du procédé suivant, on peut déterminer rigoureusement les proportions relatives de ces trois corps.

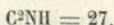
1° Quand le chlore est en grande quantité par rapport au brome, ce qui est le cas le plus fréquent, on peut précipiter l'iode par le nitrate de palladium ajouté en très-faible excès; car dans ce cas l'entraînement d'une partie du brome n'est pas à craindre. Après avoir traité la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré pour en éliminer le palladium, puis par le sulfate de sesquioxyde de fer pour détruire l'excédant d'hydrogène sulfuré, on y ajoute une quantité insuffisante de nitrate d'argent, de manière à précipiter tout le brome, mais une faible partie seulement du chlore. On dose le brome dans ce précipité en le soumettant au traitement décrit précédemment (355, 2°). Pour doser le chlore, on précipite une autre portion du liquide à analyser par un excès de nitrate d'argent; si l'on défalque du poids de ce précipité celui du bromure et de l'iodure d'argent calculé d'après les quantités de brome et d'iode déjà trouvées, on obtient par différence le poids du chlorure d'argent.

Il faut précipiter l'iode par le chlorure de palladium

quand la proportion relative du brome est considérable (362).

2° Si l'on fait arriver dans le liquide à analyser du gaz hyponitrique exempt d'acide nitrique, le chlorure et le bromure n'éprouvent pas d'altération, mais l'iode est mis en liberté et colore la liqueur; on l'enlève par l'agitation avec un peu de chloroforme. Pour isoler le brome, on traite le liquide séparé du chloroforme par un léger excès d'acide sulfurique et d'acide nitrique, et l'on agite de nouveau avec du chloroforme; puis on détermine le chlore en précipitant par le nitrate d'argent. L'iode et le brome, dissous dans le chloroforme, peuvent être dosés à l'aide de la méthode de M. Bunsen (M. GRANGE).

ACIDE CYANHYDRIQUE.

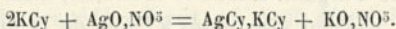


DOSAGE.

364. L'acide cyanhydrique est précipité et dosé sous la forme de cyanure d'argent, AgC^2N ; on peut aussi le déterminer avec exactitude au moyen des liqueurs titrées, ou par les procédés d'analyse des corps organiques.

1° **Dosage à l'état de cyanure d'argent.** — On verse dans la liqueur un excès de nitrate d'argent, puis de l'acide nitrique, de manière à la rendre acide, on chauffe légèrement, on recueille le précipité sur un filtre taré, et on le pèse après l'avoir desséché au bain-marie (106, 3°). Le poids du cyanure d'argent, multiplié par 0,2015, fait connaître la quantité d'acide cyanhydrique.

2° **Dosage par les liqueurs titrées.** — Ce procédé convient particulièrement pour doser l'acide cyanhydrique contenu dans l'acide médicinal, ainsi que dans les eaux distillées de laurier-cerise et d'amandes amères. Il est fondé sur la solubilité du cyanure double d'argent et de potassium, AgCy, KCy , dans les liqueurs alcalines. D'après cela, une solution de nitrate d'argent étant versée dans la solution d'un cyanure alcalin ne commencera à y produire un précipité permanent que lorsque le cyanure sera complètement converti en cyanure double.



Cette réaction montre que chaque équivalent d'argent, 108, qui entre ainsi en dissolution, correspond à 54 parties ou 2 équivalents d'acide cyanhydrique. La liqueur titrée dont on se sert contenant 4 grammes d'argent par litre, chaque centimètre cube représentera 0^{sr},002 d'acide cyanhydrique.

Pour faire l'essai, on ajoute à la liqueur cyanhydrique une solution de potasse caustique, de manière à la rendre très-alcaline; puis on y verse, à l'aide d'une burette graduée, la solution titrée d'argent, jusqu'à ce que le trouble devienne persistant. La présence des acides formique ou chlorhydrique, dans la liqueur à essayer, ne modifie pas les résultats. S'agit-il d'appliquer ce procédé à l'eau d'amandes amères, ordinairement troublée par des gouttelettes huileuses, il faut l'étendre préalablement de 3 à 4 fois son volume d'eau, afin de l'éclaircir parfaitement.

SÉPARATION.

a. Séparation d'avec les métaux.

365. Cyanures solubles.

Le cyanogène des cyanures solubles, celui de mercure excepté, peut être précipité par le nitrate d'argent avec les précautions indiquées au dosage de l'acide cyanhydrique (364, 1°).

Le cyanure de mercure n'est pas précipité par le nitrate d'argent. Pour l'analyser, il faut précipiter le mercure par l'hydrogène sulfuré, et doser l'azote en brûlant une autre portion du sel par l'oxyde de cuivre (432).

366. Cyanures insolubles.

1° Si l'on a affaire à un composé qui se dissout facilement dans l'acide nitrique, on l'introduit, avec cet acide étendu de beaucoup d'eau, dans un flacon bouché à l'émeri, on l'agite jusqu'à ce qu'il soit dissous, et l'on précipite ensuite par le nitrate d'argent (364, 1°).

2° On dose le cyanogène en déterminant la quantité d'azote que fournit une portion pesée de la matière quand on la brûle avec de l'oxyde de cuivre. On peut aussi doser le métal et déduire la quantité de cyanogène par différence. Dans ce but, on calcine au rouge la matière à analyser, jusqu'à ce qu'elle soit complètement détruite, et l'on détermine le résidu métallique, soit en le pesant directement, soit après dissolution dans l'acide nitrique et précipitation par un réactif approprié. Beaucoup de cyanures sont égale-

ment décomposés quand on les traite par l'acide chlorhydrique, et qu'on évapore à siccité.

3° La plupart des cyanures simples sont décomposés d'une manière complète quand on les fait bouillir avec de l'oxyde de mercure. Le métal se sépare sous forme d'oxyde, tandis que tout le cyanogène se dissout à l'état de cyanure basique. On sépare le précipité par le filtre, et on le pèse après avoir chassé par la calcination l'excédant d'oxyde de mercure. Pour doser le cyanogène dans la liqueur filtrée, on en élimine le mercure par l'hydrogène sulfuré, on détruit l'excès de ce gaz au moyen du sulfate de sesquioxyde de fer (346, 1°), puis on précipite par le nitrate d'argent, et l'on pèse le précipité de cyanure d'argent.

367. **Cyanures doubles** (Ferrocyanures, etc.).

Les procédés décrits ci-dessus ne permettent pas de décomposer d'une manière complète certains cyanures doubles, tels que les ferro et ferricyanures, les cobalticyanures, etc. On les analyse de la manière suivante :

1° A la matière, préalablement réduite en poudre, pesée et desséchée, on ajoute 3 à 4 parties d'un mélange fait avec 3 part. de sulfate et 1 part. de nitrate d'ammoniaque. On mêle intimement le tout dans un mortier de porcelaine et on l'introduit, sans en perdre, dans une cornue tubulée munie d'un récipient. Après avoir enlevé les dernières traces de matière au moyen des sels ammoniacaux, on chauffe avec ménagement la cornue sur la flamme de la lampe à alcool. La réaction se manifeste bientôt et ne tarde pas à être complète; il se fait du cyanhydrate d'ammoniaque qui s'échappe en totalité en se décomposant, tandis que les métaux restent à l'état de sulfates. On dissout ce résidu avec de l'acide ni-

trique, s'il est nécessaire, et l'on y détermine les métaux par les procédés ordinaires. Comme la matière fuse en se décomposant, une petite portion des métaux peut se trouver entraînée dans le liquide du récipient; il faut évaporer ce liquide à siccité et joindre le résidu à celui de la cornue (M. BOLLEY).

2° Le ferrocyanure de potassium, $2KCy, FeCy + 3Aq$, peut être analysé comme il suit :

On détermine l'eau de cristallisation en chauffant pendant longtemps le sel en poudre à une température voisine de 200 degrés. Le dosage direct du cyanogène ne peut se faire que par le procédé d'analyse des substances organiques (432).

Pour déterminer le potassium et le fer, on précipite la solution aqueuse du sel par un excès d'acétate de plomb, on sépare le ferrocyanure de plomb par le filtre et on le lave. Le liquide filtré contient tout le potassium sous forme d'acétate de potasse; on en élimine d'abord le plomb par l'hydrogène sulfuré, puis on l'évapore à sec et on calcine. Le résidu de carbonate de potasse est repris par l'acide chlorhydrique pour être converti en chlorure, que l'on pèse.

Le précipité de ferrocyanure de plomb est mis en digestion avec du sulfhydrate d'ammoniaque. Par là, il est transformé en sulfure de plomb insoluble et en ferrocyanure d'ammonium qui reste en dissolution. Il faut évaporer à sec la liqueur filtrée, et calciner le résidu au contact de l'air jusqu'à ce qu'il soit entièrement converti au sesquioxyde de fer pur dont on détermine le poids. La détermination du fer peut également se faire en ajoutant au sel 1 partie de carbonate de soude et 1 partie 1/2 de nitrate

de potasse, et en portant graduellement le mélange au rouge dans un creuset de platine. Après le refroidissement, on épuise la matière par l'eau, on lave le résidu d'oxyde de fer, et comme il contient un peu d'alcali, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on le précipite de nouveau par l'ammoniaque, puis on le lave et on le calcine (M. WÆLHER).

b. Séparation d'avec les acides.

368. Acides cyanhydrique et sulfhydrique.

On précipite et l'on dose l'acide cyanhydrique sous forme de cyanure d'argent après avoir détruit l'acide sulfhydrique par une addition de sulfate de sesquioxyde de fer (346, 1°).

369. Acides cyanhydrique et chlorhydrique.

On précipite ensemble le chlore et le cyanogène dans une portion déterminée du liquide à analyser, on recueille le précipité sur un filtre taré, on le dessèche à 120° et on le pèse. A une autre portion du liquide on ajoute du borax et l'on évapore à siccité complète. Par là, on élimine complètement l'acide cyanhydrique, tandis que l'on convertit tout l'acide chlorhydrique en chlorure de sodium. On dissout ce résidu dans l'eau, on acidifie par l'acide nitrique et l'on précipite le chlore par le nitrate d'argent (M. WACKENRODER).

370. Cyanogène, Chlore, Brome et Iode.

On précipite simultanément tous ces corps par le nitrate d'argent, on recueille le précipité sur un filtre pesé, on le dessèche à 120° jusqu'à ce que son poids reste constant,

puis on en prend une portion dans laquelle on détermine le cyanogène par le procédé d'analyse des matières organiques (432). Dans une autre portion du liquide à analyser, on peut également doser le cyanogène par les liqueurs titrées (364, 2°).

Séparation des acides du deuxième groupe d'avec les acides du premier groupe.

A. — MÉTHODE GÉNÉRALE.

371. On effectue cette séparation au moyen du nitrate d'argent qui ne précipite que les acides du deuxième groupe. Dans ce but, on ajoute à la solution étendue d'eau, de l'acide nitrique, puis du nitrate d'argent, et l'on isole le précipité par le filtre. La liqueur filtrée peut contenir tous les acides du premier groupe, à l'exception de la silice et de l'acide carbonique, qui nécessitent toujours une détermination spéciale.

La silice doit être éliminée préalablement ; quant à l'acide carbonique, on le dose par les procédés décrits plus haut, en décomposant par un acide une portion pesée de la matière dans un appareil taré (334, 2°). Si la matière contient des chlorures et des sulfures, l'acide carbonique peut entraîner une petite quantité d'acide chlorhydrique et d'hydrogène sulfuré ; on évite cette cause d'erreur par l'addition d'un peu d'oxyde de mercure en poudre fine.

B. — MÉTHODES SPÉCIALES.

372. Quand la substance à analyser contient plusieurs acides du deuxième groupe, il n'est pas commode de les en-

gager à la fois dans une combinaison d'argent insoluble. Suivant les cas, on effectue alors la séparation à l'aide des procédés décrits ci-dessous.

373. Acide sulfurique et acides du deuxième groupe.

On sépare l'acide sulfurique de tous les acides du deuxième groupe en le précipitant par le nitrate de baryte. On opère d'ailleurs comme il a été dit au dosage de l'acide sulfurique (287, 1°).

374. Acide phosphorique et acides du deuxième groupe.

On ajoute à la liqueur du nitrate d'ammoniaque, puis du nitrate de magnésie ammoniacal, et l'on sépare par le filtre le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien. La liqueur filtrée contient les acides du deuxième groupe, qu'on détermine par les procédés ordinaires.

375. Acide oxalique et acides du deuxième groupe.

Il est toujours facile d'éliminer l'acide oxalique en le précipitant au moyen d'une solution de nitrate de chaux. On traite le précipité d'oxalate de chaux comme à l'ordinaire (329, 1°), et l'on détermine les acides du deuxième groupe dans la liqueur filtrée.

376. Hydrogène sulfuré et acides du premier groupe.

Au lieu de précipiter l'hydrogène sulfuré par le nitrate d'argent, on peut tout aussi bien faire usage d'une solution aqueuse d'acide arsénieux ou de nitrate de cuivre, qu'on ajoute à la solution légèrement acidifiée avec de l'acide nitrique.

377. Chlore et Silicates.

Le dosage du chlore dans les silicates nécessite des précautions particulières; il s'effectue à l'aide des procédés suivants :

1° Quand la substance à analyser se dissout dans l'acide nitrique étendu, on traite à froid la solution par le nitrate d'argent, on sépare le chlorure d'argent par le filtre, puis on ajoute au liquide filtré de l'acide chlorhydrique étendu pour en éliminer l'excédant d'argent, et l'on dose la silice comme à l'ordinaire.

2° Si le silicate, traité par l'acide nitrique, donne de la silice gélatineuse, il faut étendre avec de l'eau, laisser déposer, filtrer et laver le dépôt de silice, puis opérer avec le liquide filtré comme il est dit ci-dessus.

3° Lorsque le silicate n'est pas attaqué par l'acide nitrique, il faut, pour le décomposer, le mélanger dans un creuset de platine avec du carbonate double de potasse et de soude, humecter le mélange avec de l'eau, le dessécher, et le chauffer ensuite au rouge jusqu'à fusion. Après le refroidissement, on reprend la masse fondue par l'eau bouillante, on ajoute à la solution du carbonate d'ammoniaque pour en éliminer la silice dissoute, puis on l'acidifie par l'acide nitrique et l'on précipite le chlore par le nitrate d'argent (M. H. ROSE).

378. Chlorures et Fluorures.

Si la substance à analyser est soluble dans l'eau, on précipite le fluor par le nitrate de chaux, puis, dans la liqueur filtrée, le chlore par le nitrate d'argent. Les combinaisons insolubles doivent être désagrégées par la fusion avec un mélange de silice et de carbonate de soude; on soumet ensuite

la matière fondue au traitement indiqué pour la séparation du fluor d'avec la silice (342).

379. Chlorures, Fluorures et Silicates.

Quand un silicate contient à la fois du chlore et du fluor, on le traite d'après la méthode indiquée par Berzelius pour doser le fluor dans les silicates (342). Au liquide alcalin filtré, presque saturé par l'acide nitrique, on ajoute du nitrate de chaux, on traite le précipité de fluorure de calcium et de carbonate de chaux comme à l'ordinaire (322), puis on précipite le chlore par le nitrate d'argent.

380. Sulfures et Sulfates.

1° Les sulfures alcalins mélangés aux sulfates peuvent être séparés au moyen de l'alcool, qui les dissout en laissant les sulfates pour résidu (M. H. ROSE.)

2° Si la substance à analyser est en dissolution, on dose les sulfures dans une portion du liquide, soit par les liqueurs titrées, soit en les précipitant par le nitrate de cuivre, puis dans une autre l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Avant de filtrer le sulfate de baryte, il faut le laisser déposer, en décantant le liquide, et le reprendre par l'acide chlorhydrique étendu; le peu de soufre qu'il peut contenir se volatilise pendant la calcination (M. H. ROSE).

381. Sulfures et Silicates.

1° Lorsqu'un silicate contient des sulfures métalliques, il faut le réduire en poudre fine, le mélanger intimement avec du carbonate de soude et du nitrate de potasse, et chauffer le tout lentement et graduellement jusqu'à fusion complète. Par là, tout le soufre est transformé en sulfate alcalin. Après

le refroidissement on épuise la matière par une solution de carbonate d'ammoniaque, on acidifie par l'acide chlorhydrique la liqueur alcaline filtrée, puis on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

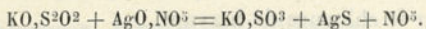
2° Si le silicate à analyser est décomposable par les acides, on le réduit en poudre impalpable et on le traite par l'acide nitrique fumant jusqu'à ce que tout le soufre soit transformé en acide sulfurique (345, 1°). On étend ensuite avec de l'eau, on sépare le résidu insoluble, on ajoute au liquide un excès de carbonate d'ammoniaque pour précipiter un peu de silice dissoute, puis on sursature la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique, et on précipite l'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryte.

382. Analyse d'un mélange de sulfures, de carbonates, de sulfates et d'hyposulfites alcalines. — Ces sortes de mélanges, que l'on rencontre fréquemment, peuvent être analysés à l'aide du procédé suivant :

a. La substance à analyser est agitée, dans un flacon bouché, avec de l'eau qui tient en suspension une suffisante quantité de carbonate de cadmium. On décompose ainsi le sulfure alcalin, qui se transforme complètement en sulfure de cadmium. On recueille celui-ci sur un filtre, on le lave avec de l'acide acétique étendu pour enlever l'excédant de carbonate de cadmium, puis on le traite par l'acide nitrique et le chlorate de potasse, et l'on précipite par le chlorure de baryum l'acide sulfurique provenant de l'oxydation du soufre.

b. A la liqueur séparée du sulfure de cadmium, on ajoute un excès de nitrate d'argent, et l'on chauffe pendant longtemps. Par là, se précipite du carbonate d'argent, ainsi que

du sulfure d'argent qui provient du dédoublement de l'acide hyposulfureux :



On traite ce précipité par l'ammoniaque, qui dissout le carbonate d'argent et laisse le sulfure pour résidu; on filtre la solution ammoniacale, on l'acidifie avec de l'acide nitrique et on précipite l'argent par le chlorure de sodium. Chaque équivalent de chlorure d'argent correspond à 1 équivalent de carbonate; mais de la quantité de carbonate ainsi obtenue il faut retrancher celle qui a pris naissance dans l'opération *a*, par la réaction du sulfure sur le carbonate de cadmium :



On calcule la quantité de carbonate à défalquer d'après la quantité de soufre trouvée.

Quand au sulfure d'argent fourni par l'acide hyposulfureux, on le dissout dans l'acide nitrique bouillant, et l'on en dose l'argent à l'état de chlorure; chaque équivalent de chlore d'argent correspond ici à 1 équivalent d'hyposulfite, $\text{KO},\text{S}^2\text{O}^2$.

c. Le liquide séparé du précipité et du carbonate d'argent contient l'acide sulfurique, dont une partie provient de la décomposition de l'acide hyposulfureux. Il faut d'abord en éliminer l'argent par l'acide chlorhydrique, puis précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Le poids de sulfate de baryte fait connaître la quantité totale d'acide sulfurique; on en retranche celui qu'a fourni l'hyposulfite. On obtient ce dernier d'après le poids de chlorure d'argent pro-

venant du sulfure de l'opération *b*; 143,5 parties de chlorure d'argent correspondent à 40 parties d'acide sulfurique, SO^3 .

d. Après avoir éliminé du liquide filtré l'excédant de baryte par l'acide sulfurique, on l'évapore à sec et on dose l'alcali à l'état de sulfate (M. WERTHER).

TROISIÈME GROUPE.

Acides dont les solutions ne précipitent ni par le chlorure de baryum ni par le nitrate d'argent.

Acide nitrique, Acide chlorique.

ACIDE NITRIQUE.

$\text{NO}^5 = 54$.

DOSAGE.

383. L'acide nitrique ne peut pas être dosé par précipitation, car aucun nitrate n'est insoluble dans l'eau; généralement on en détermine la quantité par différence ou par des méthodes indirectes.

Dosage à l'état de nitrate de baryte. — Quand l'acide nitrique est dans une solution qui ne contient pas de substance fixe, on peut le doser de la manière suivante. On ajoute au liquide du carbonate de baryte, on laisse digérer pendant quelque temps, puis on filtre et on précipite la baryte dissoute. Chaque équivalent de sulfate de baryte correspond à un équivalent d'acide nitrique; on aura la quantité de cet acide en multipliant le sulfate de baryte trouvé par 0,4635.

Quand l'acide nitrique est très-étendu, il vaut mieux le saturer avec de l'eau de baryte dont on n'ajoute qu'un très-faible excès. On évapore presque à sec, on reprend le résidu par l'eau et l'on filtre quand la baryte en excès a été complètement transformée en carbonate par l'acide carbonique de l'air; le liquide est alors parfaitement neutre. Dans la liqueur filtrée on dose la baryte à l'état de sulfate.

SÉPARATION.

Séparation d'avec les bases.

384. Acide nitrique et métaux du premier et du deuxième groupe.

On met le liquide à analyser dans un flacon à l'émeri, on l'étend de beaucoup d'eau et l'on y ajoute une solution concentrée d'hydrogène sulfuré en excès aussi faible que possible. On atteint facilement le point de saturation en n'ajoutant l'hydrogène sulfuré que par petites portions et en agitant chaque fois. On laisse alors déposer, puis on filtre et on traite le liquide filtré comme il a été dit plus haut (383). Le peu de sulfure de baryum qui se forme par la saturation avec la baryte, se convertit, par l'évaporation au contact de l'air, en sulfate et en hyposulfite de baryte insolubles.

Quand le liquide ne présente plus de réaction alcaline, on filtre, on lave le résidu à l'eau bouillante jusqu'à ce que le liquide filtré ne se trouble plus par l'acide sulfurique, et l'on dose ensuite la baryte dissoute en la précipitant à l'état de sulfate.

385. Acide nitrique et métaux du troisième groupe.

Suivant les métaux qui sont en présence de l'acide ni-

trique, on précipite la solution par du carbonate de baryte, de la baryte caustique, ou du sulfure de baryum, et l'on détermine le métal dans le précipité. Pour doser l'acide nitrique, on détermine, à l'état de sulfate, la baryte qui a été dissoute. Si l'on a employé du carbonate de baryte pour éliminer le métal, on précipite directement la liqueur filtrée par l'acide sulfurique; mais, si l'on s'est servi de baryte caustique, il faut d'abord l'évaporer et traiter le résidu comme il a été dit au dosage de l'acide nitrique (383). Quand la précipitation du métal a été faite au moyen du sulfure de baryum, on évapore également la liqueur et l'on prend ensuite les précautions qui ont été indiquées ci-dessus (384).

386. Acide nitrique et métaux du quatrième groupe.

Pour séparer l'acide nitrique d'avec la baryte, la strontiane ou la chaux, on précipite la solution par un très-faible excès d'acide sulfurique. Dans le cas de la présence de la chaux ou de la strontiane, on rend la précipitation complète par une addition d'alcool. A la liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage, on ajoute goutte à goutte de l'eau de baryte jusqu'à ce que la réaction soit faiblement alcaline, on l'évapore ensuite au bain-marie, sans filtrer, et on termine l'opération comme il a été dit plus haut (383).

387. Acide nitrique et métaux du cinquième groupe.

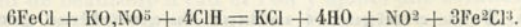
On analyse les nitrates alcalins en les décomposant dans un creuset de platine par un excès d'acide sulfurique et en pesant le résidu de sulfate (246, 1°); l'acide nitrique est dosé par différence. On peut aussi doser la base à l'état de chlorure en calcinant avec précaution le mélange de nitrate

avec un excès de chlorhydrate d'ammoniaque jusqu'à ce que le poids du résidu reste constant.

388. Nitrates en général.

Il existe encore d'autres méthodes à l'aide desquelles on dose l'acide d'un grand nombre de nitrates; voici les principales.

1° MÉTHODE DE M. PELOUZE. — Cette méthode de dosage, très-exacte et expéditive, est fondée sur l'oxydation des sels de protoxyde de fer par l'acide nitrique. Quand on chauffe un nitrate avec du protochlorure de fer dissous dans un excès d'acide chlorhydrique, il se dégage du bioxyde d'azote, et le protochlorure se transforme en perchlorure :



Cette équation montre que 54 parties d'acide nitrique (1 équivalent) font passer 168 parties de fer (6 équivalents) de l'état de protochlorure à celui de perchlorure. D'après cela, si l'on opère sur des quantités pesées et dans des conditions telles que le nitrate à analyser soit en présence d'un excès de protochlorure de fer, il suffira, après la réaction, de déterminer la quantité de fer qui se trouve encore à l'état de protochlorure, pour en déduire celle qui a été perchlorurée et, par suite, la quantité d'acide nitrique. Voici la manière d'opérer :

On introduit dans un petit ballon 2 grammes de fil de clavecin exactement pesés et 80 à 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et concentré; on ferme le ballon avec un bouchon muni d'un tube effilé, et l'on chauffe doucement. Quand le fer a complètement disparu, on ajoute à

la solution 1^{gr},216 du salpêtre à essayer ou une quantité équivalente de tout autre nitrate; on bouche immédiatement et on porte le liquide à l'ébullition. La liqueur ne tarde pas à devenir transparente; on la verse alors, ainsi que les eaux de lavage, dans un ballon d'un litre qu'on remplit presque entièrement d'eau, et l'on détermine, avec une liqueur titrée de permanganate de potasse, la quantité de fer au minimum que contient cette solution (165, 6°).

L'expérience démontre que 2 grammes de fer sont transformés en perchlorure par 1^{gr},216 de nitrate de potasse pur; si dans l'essai d'un produit impur on trouve encore dans la solution une certaine quantité de fer au minimum, 0^{gr},175 par exemple, on posera la proportion suivante :

$$2^{\text{gr}},000 : 1^{\text{gr}},216 :: (2^{\text{gr}},000 - 0,175) : x$$

$$x = 1^{\text{gr}},110.$$

Le produit essayé contient donc 1^{gr},110 ou 91,25 pour 100 de nitrate de potasse pur.

Pour que cette méthode donne toute l'exactitude dont elle est susceptible, il est essentiel que l'air atmosphérique ne puisse intervenir pendant la réaction. On y parvient sans peine en substituant au ballon une cornue tubulée, dont on relève le col, et en faisant passer un courant d'hydrogène dans le liquide pendant toute la durée de l'opération (M. FRESENIUS).

Quand on a ainsi déterminé l'acide nitrique ou le nitrate, il est bon de contrôler le résultat trouvé en dosant la base sur une autre portion de la substance.

2° Pour analyser les nitrates anhydres à base fixe, on les pulvérise et on les mêle, dans un creuset de platine, avec 2 à 3 parties de borax récemment fondu. On pèse

exactement le tout, puis on chauffe lentement et graduellement la matière jusqu'à ce qu'elle soit en fusion tranquille, on laisse refroidir et l'on pèse. La perte de poids indique exactement la quantité d'acide nitrique (M. SCHAFFGOTTSCHE).

3° L'acide nitrique de beaucoup de nitrates anhydres peut être déterminé par différence en calcinant le nitrate et en déterminant le poids de l'oxyde restant. Dans l'application de ce procédé, il faut se rappeler que les nitrates de manganèse, de cobalt, de protoxyde de fer, etc., laissent le métal à un degré supérieur d'oxydation.

4° Le meilleur moyen d'analyser les nitrates hydratés consiste à doser, sur une portion de la matière la base, et sur une autre l'acide nitrique à l'état d'azote : il faut pour cela calciner le nitrate dans un tube, faire passer les vapeurs sur du cuivre métallique et recueillir l'azote gazeux d'après le procédé d'analyse organique. (Voy. troisième partie, 432.)

Quant à l'eau, on la détermine par différence, ou directement en la condensant dans un tube à ponce sulfurique (44).

ACIDE CHLORIQUE.

$$\text{ClO}^5 = 75,5.$$

DOSAGE.

389. Quand un liquide contient de l'acide chlorique libre, on traite par l'acide sulfureux pour transformer cet acide en acide chlorhydrique qu'on dose à l'état de chlorure d'argent. Dans ce but, on verse dans la liqueur un solution

concentrée d'acide sulfureux, jusqu'à ce qu'elle conserve l'odeur de cet acide, et l'on abandonne le mélange dans un flacon bouché. On y verse ensuite assez de bichromate de potasse pour enlever l'odeur de l'acide sulfureux, puis on acidifie par l'acide nitrique et l'on précipite par le nitrate d'argent. Le poids du chlorure d'argent, multiplié par 0,5261, donne celui de l'acide chlorique.

On peut aussi saturer la solution avec de la soude, évaporer à siccité, calciner au rouge et déterminer le chlore que contient le résidu.

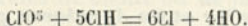
SÉPARATION.

a. Séparation d'avec les bases.

390. Plusieurs chlorates (ceux à base d'alcali, de plomb, d'argent), laissant par la calcination un résidu de chlorure, peuvent être analysés de cette manière. Dans la plupart des cas, on détermine l'acide chlorique par différence après avoir dosé la base qu'on précipite de la solution par un réactif approprié.

391. Chlorates en général.

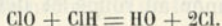
MÉTHODE DE M. BUNSEN. — Cette méthode, déjà décrite pour le dosage de l'acide chromique (276, 4^o) convient aussi très-bien pour la détermination de l'acide chlorique. Quand on chauffe un chlorate avec un excès d'acide chlorhydrique, il se décompose complètement et donne lieu à un dégagement de 6 équivalents de chlore :



Si l'on fait arriver le chlore dégagé dans une solution d'iodure de potassium, il mettra en liberté une quantité

équivalente d'iode. On opère de la même manière que pour le dosage de l'acide chromique (fig. 71) et l'on dose l'iode devenu libre à l'aide du procédé précédemment décrit (357, 1°). Le poids de l'iode multiplié par 0,0991, fait connaître celui de l'acide chlorique.

Les chlorites et les hypochlorites peuvent être dosés de la même manière. L'acide hypochloreux donne dans ces circonstances 2 équivalents de chlore :



L'acide chloreux en fournit 4 :



D'après cela, 254 parties d'iode libre, ou 2 équivalents, représentent 43,5 parties ou 1 équivalent d'acide hypochloreux, et 508 parties ou 4 équivalents d'iode correspondent à 59,5 parties ou 1 équivalent d'acide chloreux.

b. Séparation d'avec les acides.

392. Acide chlorique et Acide nitrique.

Il n'existe pas de procédé qui permette de séparer directement ces deux acides, mais on arrive à déterminer leurs proportions relatives en dosant, sur une portion de la matière, le chlore provenant de la décomposition du chlorate et sur une autre la quantité d'azote fournie par le nitrate.

Séparation des acides du troisième groupe d'avec ceux du premier et du deuxième groupe.

393. Les acides nitrique et chlorique ne pouvant être dosés que par des moyens détournés, il n'est pas possible

de tracer une marche générale pour les séparer quand ils sont en présence des acides des deux premiers groupes. Les procédés à employer varient nécessairement pour chaque cas particulier. Quand on a déjà déterminé les acides des deux premiers groupes, on peut, si la nature de la substance le permet, doser sur une autre portion l'acide nitrique par la méthode de M. Pelouze (388, 1°), ou l'acide chlorique par celle de M. Bunsen (391).

394. Chlorures et Chlorates.

On précipite un poids déterminé du mélange par le nitrate d'argent et l'on détermine le poids du chlorure obtenu ; puis on calcine une autre portion du mélange et l'on précipite de nouveau par le nitrate d'argent pour doser le chlorure provenant de la destruction du chlorate.

395. Chlorures, Nitrates et Chlorures.

Quand le phosphate correspondant au métal du chlorure est insoluble, on effectue la séparation au moyen du phosphate d'argent. Dans ce but, on ajoute à la solution à analyser du phosphate d'argent récemment précipité et lavé avec soin, et l'on fait bouillir pendant longtemps. Par là, le chlore et le métal du chlorure sont précipités l'un et l'autre, le premier à l'état de chlorure d'argent, le second sous forme de phosphate insoluble, tandis que les nitrates et les chlorates restent en dissolution. Cette méthode convient particulièrement pour l'analyse des eaux minérales qui contiennent des nitrates de chaux ou de magnésie en présence de chlorures de calcium et de magnésium.

TROISIÈME PARTIE

ANALYSE ORGANIQUE

396. L'analyse organique peut avoir pour objet la séparation directe des principes immédiats qui font partie d'un mélange donné, ou la détermination des proportions relatives des divers éléments qui concourent à la formation d'un produit défini. Dans le premier cas, elle prend le nom d'*analyse immédiate*; dans le second, celui d'*analyse élémentaire*. Il est clair que la première doit toujours précéder la seconde, car il serait sans intérêt de soumettre à l'analyse élémentaire une substance complexe contenant plusieurs principes immédiats.

L'analyse immédiate est plutôt qualitative que quantitative; elle est destinée surtout à isoler, à purifier les principes immédiats, et, par là, à les rendre aptes à l'analyse élémentaire. Les moyens auxquels on a recours pour effectuer ces sortes de séparations sont particulièrement fondés sur l'emploi méthodique des dissolvants, et sur les précipitation, distillation ou saturation fractionnées. Nous ne reviendrons pas sur ces opérations, qui ont été décrites avec détail dans le premier volume de cet ouvrage (*Anal. qual.*, 2^e édit., page 564).

397. Principe de l'analyse élémentaire. — L'analyse de toute substance organique, quel que soit son état physique, est fondée sur sa combustion complète. Aucune de ces matières ne contient assez d'oxygène pour transformer tout son carbone et son hydrogène en acide carbonique et en eau : l'intervention de cet agent comburant est donc toujours nécessaire. Pour brûler une substance, on la met en contact, à une haute température, soit avec de l'oxygène libre, soit avec de l'oxygène condensé dans des combinaisons qui le cèdent avec facilité, telles que l'oxyde de cuivre ou de chromate de plomb.

Les produits ultimes de cette oxydation (acide carbonique, eau, azote) se recueillent, se pèsent ou se mesurent séparément; ils font connaître les proportions de carbone, d'hydrogène et d'azote que contient la matière analysée.

On procède donc au dosage des éléments organiques, en suivant le principe qui régit l'analyse minérale, et qui consiste à faire revêtir aux corps la forme sous laquelle ils se trouvent le plus habituellement dans la nature. Ainsi, on dose le carbone à l'état d'acide carbonique, l'hydrogène à l'état d'eau, l'azote à l'état libre ou à l'état d'ammoniaque. On donne à l'azote cette dernière forme, en chauffant la substance avec les alcalis hydratés.

Lorsqu'une substance organique contient encore d'autres métalloïdes ou des métaux, on dose ces éléments par des procédés semblables à ceux qui sont employés en chimie minérale. Quant à l'oxygène, on est toujours obligé de le doser par différence; en effet, la méthode d'analyse ne comporte pas le dosage direct de cet élément, puisqu'elle le fait intervenir pour brûler la matière. C'est là, sans doute,

une lacune regrettable, qui tend à accumuler sur l'oxygène toutes les erreurs commises, mais cet inconvénient est bien atténué par l'extrême précision avec laquelle on dose les autres corps.

Bien qu'il soit possible, à la rigueur, de suivre à peu près la même marche pour analyser toutes les substances organiques, il est cependant plus commode et plus exact de n'appliquer le procédé général qu'aux corps solides ou liquides et de réserver pour les gaz les méthodes eudiométriques.

I

ANALYSE DES CORPS SOLIDES OU LIQUIDES.

398. Les combinaisons organiques étant formées par un très-petit nombre d'éléments unis dans les proportions les plus diverses, on ne doit soumettre à l'analyse élémentaire que des substances définies et toujours ramenées à un état comparable. L'opérateur ne doit jamais perdre de vue cette condition fondamentale, sans laquelle une analyse organique est dépourvue de toute valeur. Il doit apporter des soins minutieux dans la préparation de tout produit destiné à l'analyse, en se rappelant que beaucoup de principes immédiats sont difficiles à isoler et retiennent souvent avec opiniâtreté des quantités variables de matières étrangères.

Avant d'analyser une substance, il faut donc s'assurer de sa pureté et constater son identité; on y parvient en étudiant ses propriétés physiques et en la soumettant à quelques essais qualitatifs. Ces opérations préliminaires, très-importantes, ne doivent jamais être négligées.

OPÉRATIONS ET ESSAIS PRÉLIMINAIRES.

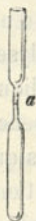
a. Caractères physiques.

399. L'étude des propriétés physiques d'un corps est d'un grand secours pour constater si la substance à analyser est un principe immédiat défini. Généralement elle indique aussi si elle est pure ou si elle est souillée par la présence de matières étrangères. Voici celles de ces propriétés qui doivent plus particulièrement être prises en considération.

400. **Cristallisation.** — Les substances cristallisables sont ordinairement dans un état de pureté satisfaisant quand elles ont subi plusieurs cristallisations successives. Il arrive cependant, dans bien des cas, que plusieurs substances cristallisent et se déposent ensemble. Aussi faut-il toujours examiner attentivement les cristaux à la loupe ou au microscope : la vérité des formes indique immédiatement que l'on a affaire à un mélange. Dans cet état, la matière n'est pas propre à l'analyse et doit être purifiée de nouveau. Ce n'est que lorsqu'on a constaté l'homogénéité et la netteté des cristaux qu'on a des garanties suffisantes de la pureté de la matière.

401. **Densité.** — Les densités des corps, surtout celles des liquides, sont un excellent caractère qu'on invoque souvent pour constater l'identité d'une substance. On détermine la densité des liquides en suivant la méthode décrite dans la première partie (30, page 52). Lorsqu'on ne dispose que d'une faible quantité d'un liquide, on en prend la densité au moyen d'un petit tube fermé par un bout et très-

étranglé vers le milieu de sa longueur (fig. 78). Il est aisé de faire soi-même ces tubes et de leur donner la grandeur qui convient dans chaque cas particulier. Un trait *a* tracé sur la partie étranglée, et perpendiculairement à l'axe, sert



de repère. Pour remplir le tube, on verse le liquide dans la partie supérieure qui forme entonnoir, on chauffe le réservoir inférieur, on laisse refroidir, et l'on recommence cette opération jusqu'à ce que tout l'air ait été expulsé. Au lieu de chauffer, on peut aspirer l'air avec une pipette étirée en pointe très-effilée. Après avoir fait prendre au tube ainsi rempli une température déterminée, en le plaçant dans de

Fig. 78. l'eau à côté d'un thermomètre, on enlève le liquide qui se trouve au-dessus du trait de repère, au moyen d'une pipette ou d'une bande roulée de papier buvard. On détermine successivement le poids de l'eau et le poids du liquide proposé, qui remplit à une température déterminée le tube jusqu'au trait de repère, et l'on déduit de ces données la densité du liquide. On retire facilement le liquide, sans perte, au moyen d'une pipette. Quand on donne la densité d'un liquide, il faut toujours avoir soin d'indiquer la température à laquelle on l'a prise.

402. Changements d'état. — Les changements d'état des corps fournissent des indications fort utiles, car, dans des conditions déterminées, ils ont toujours lieu à la même température. Voici comment on détermine le point de fusion des corps solides, et le point d'ébullition des substances volatiles.

1° Point de fusion. — La température de fusion d'un corps coïncide, en général, avec celle à laquelle il reprend

l'état solide, quand, après l'avoir fondu, on l'abandonne au refroidissement. Mais comme cette dernière température n'est pas susceptible d'être prise avec une précision suffisante, il vaut toujours mieux déterminer directement le point de fusion. Dans ce but, on chauffe la substance lentement et graduellement, puis, avant qu'elle soit entière-

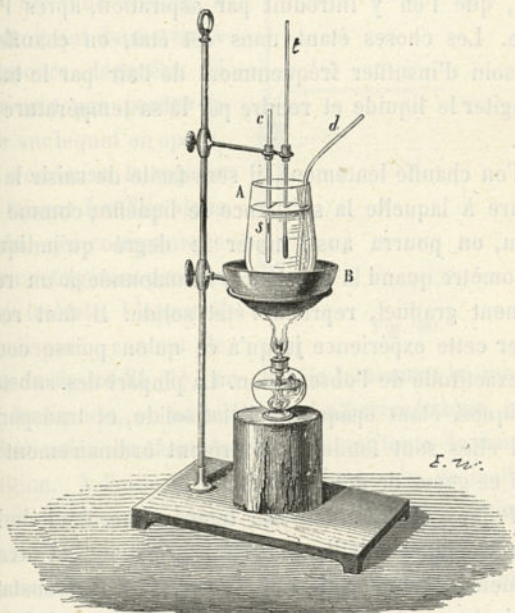


Fig. 79.

ment fondue, on l'agite bien et l'on note la température.

Ces sortes de déterminations se font aussi très-commodément, à l'aide de l'appareil représenté ci-contre, qui offre l'avantage de permettre d'opérer sur très-peu de matière.

Le fond de cornue A (fig. 79), rempli d'eau ou d'huile, est placé sur un bain de sable B, chauffé au moyen d'une lampe à alcool; *d* est un tube, ouvert par les deux bouts, qui plonge jusqu'au fond du vase; un thermomètre *t* et un tube capillaire *c* plongent dans le liquide du vase A. Le tube capillaire contient en *s* la substance solide à examiner, que l'on y introduit par aspiration, après l'avoir fondue. Les choses étant dans cet état, on chauffe, en ayant soin d'insuffler fréquemment de l'air par le tube *d*, pour agiter le liquide et rendre par là sa température uniforme.

Si l'on chauffe lentement, il sera facile de saisir la température à laquelle la substance se liquéfie; comme vérification, on pourra aussi noter le degré qu'indique le thermomètre quand la substance, abandonnée à un refroidissement graduel, reprend l'état solide. Il faut recommencer cette expérience jusqu'à ce qu'on puisse compter sur l'exactitude de l'observation. La plupart des substances organiques, étant opaques à l'état solide, et transparentes quand elles sont fondues, se prêtent ordinairement très-bien à ce genre de détermination.

2° *Point d'ébullition.* — La température de l'ébullition d'une substance volatile sans décomposition, est incontestablement le caractère le plus important pour constater sa pureté et son identité. En effet, les substances définies ont un point d'ébullition parfaitement fixe, tandis que les mélanges, abandonnant peu à peu les parties les plus volatiles, indiquent une température qui s'élève sans cesse avec la durée de l'ébullition. On met souvent ces propriétés à profit pour isoler et purifier des liquides au moyen de distillations fractionnées (*Anal. qual.*, 2^e édit., page 572).

Pour déterminer le point d'ébullition d'un liquide dont on n'a qu'une petite quantité, on se sert d'un tube soudé à l'une de ses extrémités. Ce tube (fig. 80) est fermé avec un bouchon de liège percé de deux trous : dans l'un s'engage un thermomètre, dans l'autre un tube courbé à angle droit qui donne issue aux vapeurs dégagées. Si l'on ne veut pas perdre le liquide sur lequel on opère, on en condense la vapeur en le faisant bouillir dans un tube qui communique avec un réfrigérant par une soudure latérale. L'appareil étant disposé comme le

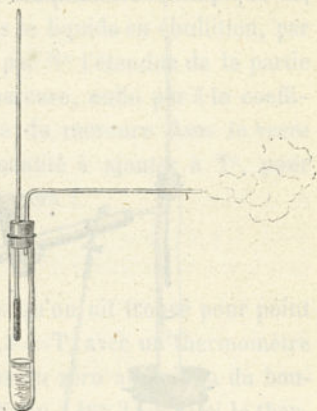


Fig. 80.

montre la figure 81 (1), on distille lentement la majeure partie du liquide, on note la pression barométrique, et l'on suit l'indication du thermomètre pendant toute la durée de l'ébullition. A l'aide d'un écran, on a soin de mettre le réservoir du thermomètre à l'abri de la chaleur émise par le foyer.

L'indication du thermomètre ne correspond pas exacte-

(1) Le réfrigérant, représenté dans la figure 81, consiste en un tube de cuivre auquel sont soudés deux autres tubes d'un petit diamètre; il fonctionne comme un siphon. On l'amorce en aspirant par le tube qui est soudé à l'extrémité supérieure; l'eau qui arrive de la partie inférieure s'écoule alors sans interruption. Par cette disposition simple et commode, on évite les échafaudages embarrassants que nécessitent ordinairement les distillations.

ment au point d'ébullition du liquide; elle est toujours plus faible, parce qu'en opérant comme il a été dit, la colonne mercurielle n'est qu'en partie plongée dans la vapeur émise par le liquide en ébullition. La différence, qui peut s'éle-

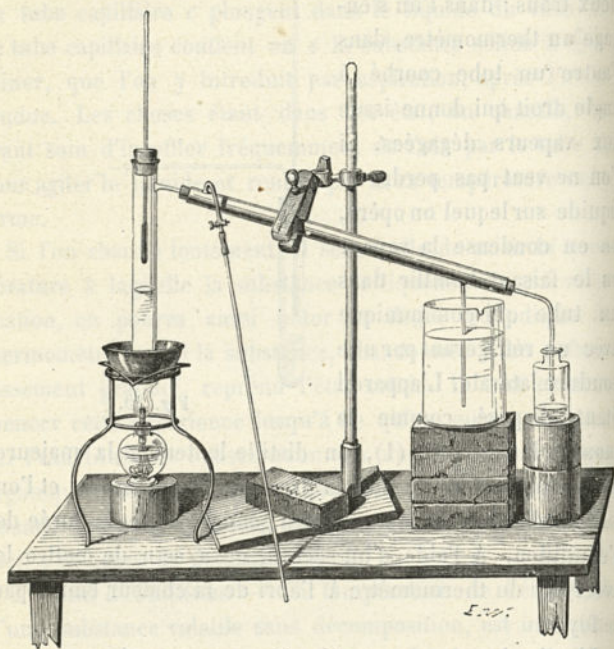


Fig. 81.

ver à plusieurs degrés, est toujours notable et ne doit pas être négligée dans des recherches précises. Pour faire cette correction, il faut connaître la température moyenne de la portion extérieure de la colonne mercurielle comptée à partir du milieu du bouchon. On y parvient en fixant un second thermomètre à la tige de celui qui est en expérience,

de façon que son réservoir se trouve au milieu de la partie de la colonne de mercure qui est hors de l'appareil distillatoire.

Si l'on représente par T° la température qu'indique directement le thermomètre dans le liquide en ébullition, par t° la température moyenne et par N° l'étendue de la partie extérieure de la colonne de mercure, enfin par δ le coefficient de la dilatation apparente du mercure dans le verre ($\delta = 0,000154$ pour 1°), la quantité à ajouter à T° , pour avoir le point d'ébullition réel, sera :

$$N \times (T - t)\delta.$$

Comme exemple, supposons qu'on ait trouvé pour point d'ébullition d'un liquide $171^{\circ},3 = T$, avec un thermomètre ayant son 25° degré au-dessus du zéro au milieu du bouchon; dans ce cas $171^{\circ},3 - 25$ ou $146^{\circ},3 = N$; si le thermomètre extérieur indique $43^{\circ} = t$ pour la température moyenne de cette portion de la colonne de mercure, $171^{\circ},3 - 43$ ou $128^{\circ},3 = (T - t)$. La correction devient alors :

$$146^{\circ},3 \times 128,3 \times 0,000154 = 2^{\circ},9.$$

et l'on a pour le point d'ébullition réel du liquide, sous la pression barométrique observée :

$$171^{\circ},3 + 2^{\circ},9 = 174^{\circ},2.$$

On peut éviter le calcul précédent, au moyen d'une table à double entrée, qui donne directement la correction pour les diverses valeurs de $(T - t)$ et de N (M. H. Kopp).

b. Essais qualitatifs.

403. Quatre éléments, le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote concourent particulièrement à la formation des innombrables composés organiques. Toutes ces substances, sans exception, contiennent du carbone; l'hydrogène n'y fait que rarement défaut; souvent aussi le carbone et l'hydrogène sont associés à l'oxygène ou à l'azote, ou à ces deux éléments à la fois. Les substances composées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène sont de beaucoup les plus nombreuses. Indépendamment de ces quatre éléments organiques, quelques substances naturelles en contiennent encore d'autres, tels que le soufre et le phosphore. Enfin tous les corps simples connus, et surtout le chlore, le brome, l'iode, peuvent faire partie des produits organiques artificiels.

Relativement à la marche de l'analyse, il est indifférent de savoir à l'avance si la substance proposée est oxygénée ou non, puisque l'oxygène, se déterminant toujours par différence, n'influe en rien sur le dosage des autres éléments. L'analyse d'un hydrogène carboné ne diffère pas en effet de celle d'une matière composée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Mais c'est précisément parce que ce dernier corps ne peut être dosé que par différence, qu'il est essentiel de ne soumettre une substance à l'analyse qu'après en avoir déterminé avec soin la composition qualitative; sans cette précaution on s'exposerait souvent à graves erreurs. Il suffit de rappeler qu'on a pendant longtemps attribué à la taurine la formule $C^4H^7NO^{10}$, bien que cette substance contienne 25,6 pour 100 de soufre, qu'ayant

négligé de l'y rechercher, on comptait pour de l'oxygène. Ces essais qualitatifs ont d'autant plus d'importance, que la présence de certains corps, tels que l'azote, le soufre, le chlore, etc., nécessite des précautions particulières pour le dosage du carbone et de l'hydrogène.

404. Quand on n'a aucune donnée sur la nature de la substance à analyser, il faut commencer par en chauffer une petite quantité dans un tube fermé par un bout, et examiner :

1° Si elle dégage de l'eau qui se condense sur les parois froides du tube ; dans ce cas, on note si cette eau est neutre, acide ou alcaline ;

2° Si elle fond, se sublime, ou se volatilise sans décomposition ;

3° Si elle se détruit en charbonnant. Quand il en est ainsi, on prend note de l'odeur des vapeurs qui se dégagent, de leur action sur les papiers réactifs, de la nature de la flamme avec laquelle elles brûlent. Il faut aussi calciner un peu de la matière sur une lame de platine, jusqu'à incinération complète du charbon : les matières exclusivement formées d'éléments organiques ne laissent alors aucun résidu fixe.

Ces essais, qui n'exigent que quelques instants, fournissent toujours des renseignements utiles pour la conduite de l'analyse.

Voici maintenant comment on opère pour rechercher la présence des divers éléments que peut contenir la substance proposée.

405. Azote.

La présence de l'azote dans les substances organiques peut être constatée par les moyens suivants :

1° Certaines substances azotées répandent l'odeur de plume brûlée quand on les détruit par la calcination. Ce caractère, qui suffit lorsqu'il est bien constaté, n'appartient qu'aux matières organiques fixes très-riches en azote.

2° On mêle la substance avec de la potasse solide ou avec de la chaux sodée, et on chauffe le tout dans un petit tube fermé par un bout. Par là, l'azote d'un grand nombre de substances organiques est transformé en ammoniaque, que l'on reconnaît à son odeur caractéristique, à son action sur un papier rouge de tournesol humecté d'eau, et aux fumées blanches qu'elle répand quand on approche du tube une baguette de verre trempée dans de l'acide chlorhydrique étendu. Cet essai permet de déceler la présence de l'azote dans les substances organiques naturelles qui en contiennent plus de 3 pour 100. Les produits artificiels obtenus par l'action de l'acide nitrique sur les matières organiques, ne donnent pas d'ammoniaque dans ces circonstances. Ils déflagrent quand on les calcine avec les alcalis hydratés; chauffés seuls, ils se décomposent brusquement, souvent même ils détonent, et laissent dégager des vapeurs rutilantes.

3° L'essai suivant, qui convient particulièrement aux substances peu azotées, est fondé sur la transformation de l'azote en cyanure de potassium. On met la matière, avec un fragment de potassium de la grosseur d'un grain de millet, au fond d'un petit tube fermé par un bout. Ce tube ne doit avoir que 2 à 3 centimètres de longueur, sur 1 à 2 millimètres de diamètre. On a soin de placer la matière

au-dessus du potassium si elle est fixe, et au-dessous si elle est volatile. Cela fait, on chauffe le tout à la flamme d'une lampe à alcool, jusqu'à ce que l'excédant de potassium soit entièrement volatilisé ou oxydé. Après le refroidissement, on sépare par un trait de lime la portion inférieure du tube; on la place dans une petite capsule de porcelaine, et l'on ajoute, avec beaucoup de précaution, quelques gouttes d'eau pour dissoudre le cyanure qui a pris naissance. Le liquide ainsi obtenu, préalablement séparé du résidu charbonneux, donne avec une solution de sulfate ferroso-ferrique un précipité vert sale. Ce précipité, étant traité par un peu d'acide chlorhydrique, devient d'un beau bleu, si la substance essayée contenait de l'azote; dans le cas contraire, il se redissout sans produire de coloration (M. LASSAIGNE).

Ce procédé, qui est d'une extrême sensibilité pour certaines substances, ne réussit pas également bien avec d'autres; les alcaloïdes oxygénés, et particulièrement la morphine et la brucine, sont dans ce dernier cas.

406. Soufre.

1° Le meilleur moyen de reconnaître la présence du soufre dans une substance organique consiste à le convertir en acide sulfurique, dont l'identité est facile à constater par un sel de baryte. Pour effectuer cette oxydation du soufre, on projette la matière à essayer, préalablement mélangée avec de la soude et du nitrate de potasse, dans un creuset contenant déjà du nitrate de potasse en fusion. Après le refroidissement, on traite le produit de la réaction par l'eau bouillante et on le sature par l'acide chlorhydrique. La solution ainsi obtenue donnera, avec le chlorure de baryum, un pré-

cipité blanc de sulfate de baryte, si la substance contenait du soufre. Ce procédé n'est applicable qu'aux corps solides peu volatils.

2° Lorsqu'on a affaire à un liquide ou à un corps très-volatil, on le traite d'abord à froid, puis avec le concours de la chaleur, par de l'acide nitrique fumant, auquel on ajoute à plusieurs reprises un peu de chlorate de potasse. Par là, le soufre est transformé en acide sulfurique, dont on recherche la présence par le chlorure de baryum, après avoir étendu la liqueur acide d'une grande quantité d'eau.

Le permanganate de potasse pur, en solution concentrée, peut être avantageusement substitué au mélange d'acide nitrique fumant et de chlorate de potasse; on opère comme il sera dit plus loin au dosage du soufre.

3° Quand le soufre des matières organiques n'est pas à l'état oxydé, on peut en démontrer la présence en le transformant en sulfure alcalin. Dans ce but, on fait bouillir la substance avec une lessive concentrée de potasse caustique et l'on évapore presque à sec. On introduit ensuite ce résidu, repris par un peu d'eau, dans une petite fiole qu'on ferme incomplètement avec un bouchon de liège muni d'un tube à entonnoir par lequel on verse de l'acide chlorhydrique étendu. S'il s'est formé du sulfure de potassium, il se dégage alors de l'hydrogène sulfuré, dont on constate la présence par la couleur brune ou noire qu'il communique à une bande de papier imprégnée d'acétate de plomb. Cette bande doit être humectée avec une solution de carbonate d'ammoniaque; on la suspend dans l'intérieur de la fiole en la fixant au bouchon.

On peut également chauffer la substance sur une lame d'argent, avec un peu d'hydrate de potasse exempt de sul-

fate; il se produit ainsi une tache noire sur l'argent (sulfure d'argent), quand on a affaire à une matière sulfurée.

407. Phosphore.

Pour rechercher le phosphore, on opère comme pour les substances sulfurées. On détruit la matière, soit par la fusion avec un mélange de carbonate et de nitrate de potasse, soit par l'action de l'acide nitrique fumant et du chlorate de potasse. Par là, le phosphore est converti en acide phosphorique, dont on constate la présence par le sulfate de magnésie ammoniacal, par le perchlorure de fer après addition d'un excès d'acétate de soude, par le molybdate d'ammoniaque, ou enfin par le nitrate de bismuth (*Anal. qual.*, 2^e édit., p. 317).

408. Chlore, Brome et Iode.

Lorsque les corps chlorés, bromés ou iodés sont inflammables, ils brûlent toujours avec une flamme fuligineuse bordée de vert. Pour constater ce caractère sur une substance non combustible par elle-même, on en maintient un fragment dans la flamme d'une lampe à alcool : on voit alors celle-ci se colorer sur les bords en vert bleuâtre. Si l'on a affaire à un liquide, on en imbibe une mèche ou une bande de papier que l'on place dans la flamme de la lampe.

Généralement le nitrate d'argent ne précipite pas directement la solution des substances chlorées, bromées ou iodées; il ne précipite que les chlorhydrates, bromhydrates et iodhydrates d'alcaloïdes, ou les substances qui, se décomposant au contact de l'eau, mettent en liberté de l'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique. Mais il est

facile d'obtenir, dans tous les cas, le précipité caractéristique de chlorure, de bromure ou d'iodure d'argent, en calcinant la matière avec de l'hydrate de chaux ou de potasse, dissolvant le résidu dans l'acide nitrique très-étendu, et ajoutant à la solution du nitrate d'argent.

409. Métaux et substances minérales.

Lorsque les matières organiques contiennent des métaux, elles laissent par l'incinération un résidu fixe dont on détermine la nature par les procédés ordinaires de l'analyse minérale. Pour des essais qualitatifs, on peut incinérer la matière sur une lame de platine qu'on chauffe par-dessous, avec le dard du chalumeau, jusqu'à ce que tout le charbon soit brûlé. Si la substance contenait un métal réductible, il faudrait la détruire dans une capsule ou dans un creuset de porcelaine.

c. Dessiccation.

410. Les substances organiques jouissent de la propriété de condenser et d'absorber de l'eau en quantité plus ou moins considérable. Il faut toujours se tenir en garde contre cette eau hygroscopique; et ne soumettre une matière à l'analyse qu'après l'avoir amenée dans un état de siccité parfaite. Cette dessiccation s'effectue à l'aide des procédés qui ont été décrits avec détail dans la première partie (35 à 40). La plupart des substances se laissent dessécher d'une manière complète dans l'étuve à huile; souvent même il suffit de les placer, pendant quelques heures, sous une cloche en présence d'acide sulfurique concentré. Quand ces

moyens sont insuffisants, on chauffe la matière dans un courant d'air sec ou dans le vide (39 et 40).

Lorsque la substance à analyser contient de l'eau de cristallisation, on dose celle-ci par perte en desséchant une quantité déterminée de matière jusqu'à ce que son poids reste constant (42 et 43).

Les liquides volatils sans décomposition contiennent fréquemment des traces d'humidité, qui, sans faire varier sensiblement leur point d'ébullition, peuvent néanmoins influencer d'une manière fâcheuse sur les résultats de l'analyse. Pour écarter cette cause d'erreur, il est nécessaire d'introduire dans le liquide des fragments de chlorure de calcium fondu. Si l'on a mis une quantité suffisante de ce dernier corps, la dessiccation est ordinairement complète après un contact d'un ou deux jours. Mais il n'en est pas ainsi quand le chlorure de calcium s'est liquéfié dans l'eau qu'il a absorbée. Dans ce cas, il faut décantier le liquide et y introduire de nouveau des fragments de chlorure de calcium. Comme beaucoup de liquides organiques dissolvent le chlorure de calcium, il est indispensable de les distiller après les avoir séparés par décantation, ou par filtration sur du verre pilé. Cette séparation préalable du liquide est presque toujours nécessaire, car si la distillation avait lieu sur le chlorure de calcium, ce corps pourrait abandonner une partie de l'eau qu'il avait absorbée.

Lorsqu'on a affaire à des liquides qui réagissent sur le chlorure de calcium, il faut, pour les dessécher, avoir recours à d'autres substances avides d'eau, telles que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'hydrate de potasse solide, ou la chaux vive. Ces deux derniers corps sont surtout utiles pour dessécher les alcools et les alcaloïdes huileux.

Avant d'employer une substance desséchante, il faut toujours avoir soin de s'assurer qu'elle est sans action chimique sur la matière à analyser.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.

411. Lorsqu'on s'est assuré, à l'aide des moyens précédemment indiqués, qu'une substance organique est pure et dans un état de siccité parfaite, on détermine, par l'analyse, les proportions relatives des divers éléments qui entrent dans sa composition. Le carbonate et l'hydrogène se dosent simultanément, dans une seule et même opération; chacun des autres éléments exige une détermination spéciale. La somme des éléments dosés directement donne ensuite, par différence, la quantité d'oxygène que contient la matière analysée.

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

412. Quand on chauffe, à une température suffisamment élevée, le mélange d'une matière organique avec de l'oxyde de cuivre, celui-ci se réduit à l'état métallique et cède son oxygène au carbone et à l'hydrogène, qu'il transforme complètement en acide carbonique et en eau. Pour séparer et doser les deux éléments ainsi brûlés, on fait passer les produits de la combustion, d'abord dans un tube contenant une matière très-avide d'humidité, telle que le chlorure de calcium ou la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique, qui ne retient que l'eau, puis dans un appareil à potasse,

qui fixe l'acide carbonique. L'augmentation de poids de chacun de ces condenseurs représentant l'eau et l'acide carbonique fournis par la combustion, il est facile d'en déduire les quantités de carbone et d'hydrogène que contient la substance à analyser. C'est à M. Liebig que la science est redevable de cette ingénieuse méthode d'analyse, à la fois si générale et si rigoureuse. Elle réclame de la part de l'opérateur beaucoup d'attention et des soins minutieux; on entrera dans tous les détails relatifs à cette importante opération, après avoir fait connaître les matières premières et les appareils dont on fait usage.

APPAREILS ET MATIÈRES PREMIÈRES.

413. Les combustions organiques exigent des appareils et des produits que l'opérateur doit se procurer à l'avance, en ayant soin qu'ils satisfassent aux conditions indiquées ci-après.

414. **Oxyde de cuivre.** — On emploie généralement l'oxyde de cuivre qui provient de la calcination du nitrate; on le prépare comme il suit :

Après avoir décapé du cuivre rouge en tournure, en le chauffant et l'immergeant encore incandescent dans l'eau, on le traite dans une capsule de porcelaine par l'acide nitrique. Quand tout est dissous, on évapore à sec, on met le résidu dans un creuset que l'on couvre, on le chauffe au rouge sombre jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses, puis on élève la température de façon à faire éprouver à la matière un commencement de fusion. Après le refroidissement, on retire l'oxyde du creuset et on le

pulvérise dans un mortier. L'oxyde ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre noire, dense et compacte; il est d'autant moins hygroscopique qu'il a été préparé à une température plus élevée; réduit en poudre et tamisé, il se mélange facilement avec les matières solides destinées à l'analyse. Si l'oxyde n'avait été que faiblement calciné, il serait très-hygroscopique et attirerait de l'humidité pendant qu'on le mélange avec la matière. D'ailleurs, un semblable oxyde, étant très-tendre, se tasse au point de n'être plus perméable aux produits de la combustion, et, par là, détermine dans le verre, ramolli par la chaleur, des bouffissures que la plus légère augmentation de tension du gaz suffit pour faire crever.

L'oxyde préparé par le simple grillage de la tournure de cuivre dans le moufle d'un fourneau de coupellation est aussi d'un excellent usage, et n'expose jamais aux inconvénients dont il vient d'être question. Enfin, on obtient encore un très-bon oxyde, en traitant, dans une capsule de porcelaine, la tournure par de l'acide nitrique, en évaporant, sans chercher à dissoudre tout le cuivre, et en calcinant le résidu sec dans un creuset couvert, jusqu'à ce que les vapeurs nitreuses soient complètement expulsées. Ces vapeurs, en se dégageant, déterminent l'oxydation du cuivre non attaqué par l'acide nitrique.

Pour l'usage, on conserve l'oxyde de cuivre dans un flacon bouché à l'émeri ou dans un creuset couvert. Généralement on peut utiliser l'oxyde qui a servi à une combustion, en l'humectant avec de l'acide nitrique et le calcinant au rouge; mais il est prudent de le rejeter quand il a été mélangé avec des matières chlorées ou des sels organiques à base alcaline.

415. Chromate de plomb. — On substitue le chromate de plomb à l'oxyde de cuivre, quand on a affaire à une substance chlorée, ou aux combinaisons des acides organiques avec les alcalis et les terres alcalines. A une température suffisamment élevée, le chromate de plomb brûle très-complètement toutes les matières organiques, et laisse pour résidu de l'oxyde de chrome et du plomb métallique.

Pour préparer ce composé, on verse du bichromate de potasse dans de l'acétate de plomb, on lave le précipité avec le plus grand soin, on le dessèche à l'air, puis on le calcine dans un creuset, de manière à lui faire éprouver un commencement de fusion. Après le refroidissement on le réduit en poudre aussi fine que possible, et on le conserve dans des flacons bien bouchés. Lorsqu'on veut en faire usage, on a soin de le calciner pendant quelques instants sur la flamme de la lampe à alcool.

416. Cuivre réduit par l'hydrogène. — Le cuivre métallique est nécessaire pour l'analyse des substances organiques azotées. La tournure du commerce convient parfaitement pour cet usage, seulement elle doit être bien décapée et débarrassée des matières grasses dont elle n'est jamais exempte. Dans ce but, on la grille d'abord superficiellement dans le moufle d'un fourneau de coupellation ou dans un creuset percé de plusieurs trous, puis on l'introduit dans un tube de verre ou de cuivre qui communique avec un appareil à hydrogène, et l'on chauffe au rouge naissant aussi longtemps qu'il se dégage de la vapeur d'eau.

Après complet refroidissement dans le courant d'hydrogène, on retire le cuivre réduit et on le conserve dans des flacons bien bouchés. Dans cet état, le cuivre, étant très-

hygroscopique, doit toujours être chauffé à l'étuve avant d'être employé.

417. **Tubes à combustion.** — La combustion des substances organiques par l'oxyde de cuivre (ou par le chromate de plomb) a toujours lieu dans des tubes. Comme on chauffe ces tubes au rouge, en les entourant de charbons incandescents, il faut qu'ils soient en verre peu fusible, recuit avec soin, et d'une épaisseur uniforme. Les tubes en verre vert que l'on trouve dans le commerce remplissent toutes ces conditions; on doit les choisir bien cylindriques, d'un diamètre intérieur de 10 à 12 millimètres et d'une épaisseur de 2 millimètres.

Pour le dosage du carbone et de l'hydrogène, on coupe par le milieu ces tubes, dont la longueur est de 1^m,20 à 1^m,30; on les nettoie avec un morceau de papier buvard enroulé autour d'une baguette de jonc, puis on ferme l'une des extrémités à la lampe d'émailleur, en l'étirant en pointe très-forte, que l'on relève sous un angle d'environ 45 degrés (fig. 82). L'autre extrémité, bien arrondie, est fondue



Fig. 82.

sur les bords pour qu'elle ne déchire pas le bouchon qui doit y être adapté. On dessèche ensuite le tube en le chauffant sur toute sa longueur, et en y introduisant un tube plus étroit au moyen duquel on aspire de l'air chaud, puis on le ferme avec un bouchon. Pour que les tubes à combustion puissent résister à la chaleur rouge sans se déformer

ni se boursoufler, il est nécessaire de les envelopper d'une bande de clinquant roulée en spirale, comme l'indique la figure.

418. Grille à combustion. — Pour chauffer les tubes à combustion, on se sert de grilles en tôle forte.

La section horizontale de ces grilles présente la forme d'un rectangle très-allongé; leur section transversale est un trapèze dont la hauteur est de 7, la base inférieure de 8, et la base supérieure de 12 centimètres, en sorte que les parois longitudinales s'écartent de bas en haut. La grille est ouverte par un bout; l'autre est fermé par une paroi verticale munie d'une ouverture qui donne passage au tube à combustion. De petits supports verticaux, fixés au fond de la grille, servent à soutenir ce tube; entre ces supports sont pratiquées des fentes transversales qui donnent accès à l'air. Pour l'usage, on place la grille à combustion sur deux briques, ou sur un support spécial qui permet de l'élever ou de l'abaisser à volonté. (Voy. p. 561, fig. 88.)

419. Bouchons de liège et tubes en caoutchouc. — On se sert de bouchons de liège et de tubes en caoutchouc pour ajuster et relier entre elles les différentes parties de l'appareil à combustion.

Les bouchons doivent être choisis avec beaucoup de soin; il faut qu'ils soient parfaitement lisses, à grain très-fin, et exempts de tout défaut. Avant de les employer, on les comprime pour les ramollir, et on les dessèche en les maintenant pendant quelques heures dans l'étuve à huile chauffée à 110 ou 120 degrés.

Autrefois on faisait soi-même les tubes en caoutchouc,

en entourant une baguette humectée d'un morceau rectangulaire de caoutchouc en feuille, coupant ensuite en une seule fois les bords de la feuille qui dépassaient le tube, et pressant l'une contre l'autre, avec les ongles, les parties coupées. Actuellement, on trouve, dans le commerce, des tubes de toutes dimensions en caoutchouc vulcanisé, qui sont d'un excellent usage. Bien qu'on puisse les choisir assez étroits pour qu'ils pressent avec force les tubes de verre qu'ils mettent en communication, il est toujours prudent, pour prévenir les fuites, de les fixer à ces tubes au moyen d'un cordonnet de soie.

420. Condenseur de l'eau. — Pour doser l'eau provenant de la combustion d'une matière organique, on la condense sur une substance très-avide d'humidité, telle que le chlorure de calcium ou la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique, qui se trouve dans un tube taré à l'avance. L'augmentation de poids de ce tube fait connaître la quantité d'eau, et par suite celle de l'hydrogène.

On donne au tube à chlorure de calcium la forme qu'indique la figure 83. Il est rempli de fragments de chlorure de calcium, maintenus en *a* et en *b* par des tampons de coton, pour empêcher que de petites parcelles ne tombent hors du tube. L'extrémité *d* communique avec le tube à combustion au moyen d'un bon bouchon. L'autre extrémité est fermée avec un bouchon traversé par un tube étroit, ouvert aux deux bouts; il est bon de recouvrir ce bouchon *c* de cire à cacheter, afin qu'il n'absorbe ou n'abandonne pas d'humidité pendant l'opéra-



Fig. 83.

tion. Pour éviter la rupture du tube, on doit le vider après chaque opération.

On obtient le chlorure de calcium, sous forme de masses poreuses qui absorbent très-facilement l'eau, en l'humectant avec de l'acide chlorhydrique, et en le chauffant ensuite à 200 degrés environ jusqu'à parfaite dessiccation. Il faut éviter l'emploi du chlorure de calcium fondu, qui, ayant toujours une faible réaction alcaline, peut retenir une partie de l'acide carbonique.

La pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré, condensant l'eau d'une manière très-complète, peut être substituée avec avantage au chlorure de calcium. On en remplit les deux branches d'un tube en U (fig. 84); dans l'intérieur de la branche tournée vers le tube à combustion, se trouve un petit tube vide, fermé par un bout, qui reçoit la majeure partie de l'eau condensée. Par cette disposition, la même ponce sulfurique pourra servir un très-grand nombre de fois, si l'on a soin, après chaque opération, d'enlever l'eau qui se trouve dans le petit tube.



Fig. 84.

421. **Condenseur de l'acide carbonique.** — L'acide carbonique est condensé par une lessive de potasse contenue dans un appareil à boules, dit *tube de Liebig* (fig. 85.)

La quantité de liquide alcalin que renferme ce tube doit être telle que, l'une des boules supérieures *n* étant pleine, l'autre *m* soit entièrement vide; la plus grande de ces boules

communiqué directement, au moyen d'une ligature en caoutchouc, avec le tube condenseur. Si l'on donne à l'appareil une inclinaison convenable, le

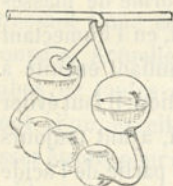


Fig. 85.

appareil une inclinaison convenable, le mélange gazeux qui arrive dans la boule *m* en refoule toute la potasse, pénètre bulle à bulle dans la petite boule *a*, et de là passe successivement dans les boules *b*, *c* et *n*. De cette manière, les gaz, étant en quelque sorte tamisés à travers la solution alcaline,

restent longtemps en contact avec elle, et ne s'échappent qu'après lui avoir cédé les dernières traces d'acide carbonique.

Les gaz non absorbables par la potasse, arrivant échauffés et parfaitement secs dans la lessive alcaline, n'en sortent qu'après s'être chargés d'une certaine quantité d'eau et occasionnent par là une diminution de poids de l'appareil à boules. Pour prévenir cette cause d'erreur, on fixe à

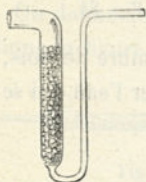


Fig. 86.

la branche du tube de Liebig qui reste libre pendant la combustion, un petit tube rempli de fragments de potasse caustique solide; il retient non-seulement la vapeur d'eau, mais aussi les bulles d'acide carbonique qui peuvent s'échapper quand la combustion devient trop brusque. Ce tube à potasse solide (fig. 86) n'exige d'ailleurs

aucune pesée distincte; comme il fait corps avec l'appareil à boules, on tare à la fois tout le système.

La solution de potasse employée pour absorber l'acide carbonique doit marquer 35 à 40 degrés de l'aréomètre de Baumé (densité 1,3 à 1,4); plus faible, elle laisserait

échapper du gaz ; plus concentrée, elle pourrait mousser comme de l'eau de savon et être projetée hors de l'appareil. Il ne faut pas négliger de renouveler fréquemment la lessive alcaline, qui ne peut servir tout au plus que pour deux ou trois combustions.

Les lessives de soude caustique ne peuvent pas servir pour l'absorption de l'acide carbonique, car elles laissent déposer du bicarbonate de soude qui obstrue facilement l'appareil.

On introduit aisément la solution alcaline dans le tube à boules, soit au moyen d'une pipette effilée, soit en faisant plonger dans la solution l'une des extrémités du tube et aspirant avec précaution par l'autre.

PRATIQUE DE L'ANALYSE.

422. Lorsqu'on s'est procuré les ustensiles, ainsi que les matières premières dont il vient d'être question, et qu'on s'est assuré que la substance proposée est pure et parfaitement desséchée, on fait rougir le creuset contenant l'oxyde de cuivre. On procède ensuite aux diverses opérations dont se compose l'analyse, à savoir : les pesées, l'appât des mélanges et la combustion.

423. **Pesées.** — On commence par peser avec soin, à une balance de précision, le tube à ponce sulfurique et l'appareil à boules, et l'on prend note des poids trouvés. On peut aussi, ce qui vaut mieux encore, suspendre chacun des condenseurs au plateau de la balance, mettre à côté un poids de 1 ou de 2 grammes, puis établir exactement l'équilibre et conserver la tare. Pour connaître, après la combus-

tion, la quantité d'eau ou d'acide carbonique fournie par la matière, on place à côté du condenseur les poids nécessaires pour rétablir l'équilibre, et on les retranche du poids additionnel primitif. Par cette manière d'opérer, on a l'avantage d'écartier les erreurs qu'occasionnerait une inégalité des bras du fléau dans la pesée directe.

Les condenseurs étant tarés, on pèse la substance destinée à l'analyse. On en prend d'autant moins qu'elle est plus carbonée, mais en restant, autant que possible, dans les limites de 3 à 5 décigrammes. Dans aucun cas il ne convient d'employer plus de 0^{gr},5 de matière, car si l'on dépassait cette quantité, on rendrait l'opération fort longue et l'on s'exposerait à une combustion incomplète.

Quand on a affaire à des matières solides qui puissent facilement être mélangées avec de l'oxyde de cuivre chaud sans fondre ni s'altérer, on les pèse dans une petite capsule de porcelaine ou de métal préalablement tarée. Si la substance est hygroscopique, il faut la laisser dans l'étuve jusqu'au moment de la pesée, qu'on doit effectuer avec toute la rapidité possible, et la mélanger aussitôt après avec l'oxyde de cuivre.

Les substances visqueuses ou fusibles à une température peu élevée, ne se laissant pas mélanger avec l'oxyde de cuivre, doivent être pesées dans un petit tube fermé par un bout, ou mieux dans une petite nacelle de verre, qu'on fait glisser dans le tube à combustion. Quand aux liquides vo-



Fig. 87.

latils en général, il faut nécessairement les mettre à l'abri de l'évaporation; on y parvient en les pesant dans des ampoules de verre (fig. 87), dont l'une des pointes effilées est fermée et l'autre ouverte. On pèse d'abord l'am-

poule vide, on la chauffe ensuite légèrement et l'on fait plonger sa pointe ouverte dans le liquide à analyser; par le refroidissement une certaine quantité de liquide monte dans l'ampoule; on la chauffe de nouveau et on la laisse refroidir jusqu'à ce qu'elle soit remplie aux trois quarts, puis on l'essuie et on la pèse. L'excédant de poids fait connaître la quantité de liquide qui se trouve dans l'ampoule. Lorsque le liquide est très-volatil, on ne peut pas introduire l'ampoule dans le tube à combustion; on indiquera plus bas la manière de conduire l'opération pour les substances de cette nature.

424. Apprêt des mélanges. — Immédiatement après la pesée des condenseurs et de la substance à analyser, on retire du feu le creuset couvert contenant l'oxyde de cuivre, et on le laisse refroidir pendant quelques instants. On passe ensuite, à plusieurs reprises, dans le tube à combustion déjà desséché (417), de l'oxyde de cuivre aussi chaud que possible pour lui enlever les dernières traces d'humidité; on met cet oxyde de côté après l'avoir promené sur toute la surface intérieure du tube, puis on introduit dans ce tube une couche d'oxyde de 4 ou 5 centimètres, et on le bouche aussitôt.

On procède alors au mélange de la substance avec l'oxyde de cuivre. Dans ce but, on commence par rejeter la couche superficielle d'oxyde qui peut avoir absorbé de l'humidité pendant le refroidissement, puis on en met une quantité suffisante sur une main en cuivre, on y ajoute la substance, en ayant soin de bien essuyer la petite capsule qui la contenait avec l'oxyde de cuivre; on mêle intimement le tout avec une spatule de platine, et l'on introduit, sans en perdre, le mélange dans le tube à combustion. Pour en-

traîner les dernières traces de la substance, on passe plusieurs fois de l'oxyde de cuivre sur la main en cuivre, et l'on verse également cet oxyde de lavage dans le tube à combustion. On peut aussi mêler la matière à analyser avec l'oxyde de cuivre dans un mortier de verre ou de porcelaine, mais cette manière d'opérer, qui ne présente aucun avantage, est bien moins commode que celle qui vient d'être indiquée.

Il est de règle de faire ce mélange avec toute la rapidité possible et d'employer de l'oxyde aussi chaud que le comporte la nature de la substance. Si la matière proposée est volatile ou altérable par la chaleur, elle ne permet pas l'emploi d'oxyde de cuivre chaud. Dans ce cas, on la mélange avec de l'oxyde que l'on a laissé refroidir sous une cloche en présence d'acide sulfurique concentré (36); on opère de même pour les liquides volatils enfermés dans des ampoules de verre.

Les substances fusibles ou visqueuses, telles que les corps gras, sont pesées dans une nacelle qu'on fait glisser dans le tube à combustion contenant déjà une bonne couche d'oxyde; on met par-dessus une colonne d'oxyde chaud d'environ 10 centimètres, et l'on fait tourner avec précaution le tube pour étaler la substance sur une surface assez étendue et la mélanger avec l'oxyde de cuivre.

Lorsque le mélange de la substance avec l'oxyde de cuivre est en totalité dans le tube à combustion, on puise directement avec ce tube de l'oxyde dans le creuset de manière à le remplir jusqu'à 4 centimètres de son ouverture. On bouche alors le tube et on l'entoure d'une bande de clinquant qu'on fixe aux deux extrémités au moyen d'un fil de cuivre recuit (417, fig. 82). Le clinquant ne doit recou-

vrir que la portion du tube qui contient l'oxyde de cuivre, et non pas celle où se trouve la matière. Sans cette précaution, on ne serait plus maître de régler convenablement la combustion, la feuille de clinquant s'échauffant par conductibilité dans toute son étendue.

Quand on a observé toutes les précautions indiquées et qu'on a employé de l'oxyde de cuivre convenablement préparé, on peut négliger les traces d'humidité qui ont été condensées pendant le cours des opérations précédentes. Mais il n'en est plus de même, si l'on a fait usage d'oxyde de cuivre provenant du nitrate, et qu'on ait dû le mêler tout à fait froid avec la substance à analyser. Dans ce cas, l'humidité absorbée peut rendre fautive la détermination de l'hydrogène. Toutes les fois que l'opérateur a des craintes sur cette cause d'erreur, il doit, avant la combustion, enlever à l'oxyde contenu dans le tube l'humidité qu'il a absorbée. Pour effectuer cette dessiccation, on place le tube horizontalement dans une auge en bois, on le recouvre avec du sable chauffé à 110 ou 120 degrés, et on le met en relation avec une éprouvette tubulée remplie de fragments de chlorure de calcium qui communique elle-même avec une pompe de Gay-Lussac. (Voy. fig. 21, p. 67.) On peut être assuré que la dessiccation est complète quand le tube à analyser a été vidé cinq ou six fois et qu'on a fait rentrer l'air très-lentement de manière à le laisser longtemps en contact avec le chlorure de calcium.

425. Combustion. — Avant de convertir la substance contenue dans le tube à combustion en eau et en acide carbonique, il faut relier entre elles toutes les pièces de l'appareil qui doivent concourir à l'opération.

On fixe d'abord un bouchon, préparé à l'avance, à l'extrémité du tube à ponce sulfurique et on l'engage ensuite dans l'ouverture du tube à combustion. Il est essentiel que ce bouchon soit bien sec et sans défauts (419) ; il doit être ajusté aux dimensions convenables avec une râpe bien fine. Quand le liège n'est pas de première qualité, il faut, pour obtenir une fermeture parfaite, enduire le bouchon d'un peu de caoutchouc, fondu.

Le tube à combustion étant ainsi réuni au condenseur de l'eau, on le frappe à plusieurs reprises à plat, sur une table, pour faire sortir l'oxyde qui se trouve dans la pointe, et pour former dans toute l'étendue du tube une sorte de canal qui permette aux gaz produits de s'échapper librement. On couche ensuite le tube dans la grille en ayant soin que le bouchon soit tout à fait en dehors et à une distance convenable du foyer pour que le liège ne soit pas altéré par la chaleur, mais que l'extrémité du tube puisse cependant s'échauffer assez pour qu'il ne s'y condense pas d'eau. Cela fait, il ne reste plus qu'à joindre l'extrémité libre du tube à ponce sulfurique avec l'extrémité de l'appareil à potasse au moyen d'un ajutage en caoutchouc qu'on lie fortement avec un cordonnet de soie. L'appareil, étant alors complètement monté, présente la disposition qu'indique la figure ci-contre.

Les choses étant dans cet état, il faut examiner s'il n'y a pas de fuites. Il suffit pour cela d'approcher un charbon incandescent de la première boule de l'appareil à potasse. Par là, on dilate l'air intérieur, qui s'échappe en partie, mais qui, se refroidissant ensuite, fait monter le liquide dans cette première boule et l'y maintient alors à un niveau supérieur.

Lorsqu'on s'est assuré que l'appareil tient parfaitement, et que les gaz n'ont d'autre issue que l'extrémité de l'appendice à potasse solide, on procède à la combustion.

Tout le succès de l'analyse dépend de la manière de con-

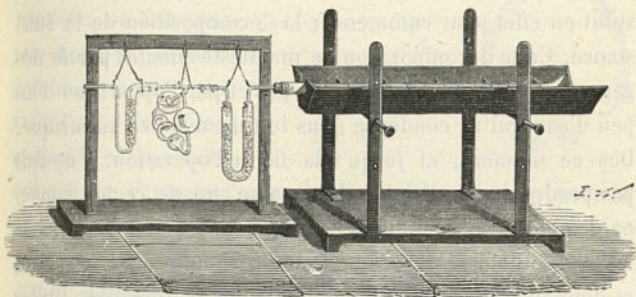


Fig. 88.

duire cette partie importante de l'opération. Avant tout, il faut soustraire la substance à l'influence de la chaleur, jusqu'à ce que la colonne d'oxyde de cuivre qui la précède soit à la température du rouge sombre. On limite à volonté l'action du feu au moyen d'un écran de tôle, échancré de manière à enfourcher le tube. On le place à l'endroit où commence le mélange de l'oxyde et de la matière organique, et l'on entoure peu à peu le tube de charbons incandescents, d'abord du côté du bouchon, puis successivement jusqu'à l'écran. Il faut, dès le début, mettre quelques charbons dans le voisinage de la pointe effilée du tube à combustion, afin d'empêcher l'eau ou la substance elle-même, si elle est volatile, de venir s'y condenser.

L'application de la chaleur a pour effet immédiat de dilater l'air, qui s'échappe bulle à bulle à travers l'appareil

à boules ; mais ce premier dégagement ne tarde pas à se ralentir et finit même par cesser complètement. Lorsqu'on juge que toute la portion antérieure du tube a atteint la température du rouge sombre, on recule l'écran, mais on n'ajoute pas de charbon ; la chaleur émanée par rayonnement suffit en effet pour commencer la décomposition de la substance. Cette décomposition se manifeste bientôt par le dégagement de quelques bulles de gaz et par l'apparition d'un peu d'eau qui se condense dans le tube à ponce sulfurique. Dès ce moment, et jusqu'à la fin de l'opération, il ne faut pas perdre de vue l'appareil à potasse afin de régler convenablement la marche de la combustion. On voit d'abord la lessive de potasse absorber l'acide carbonique qui y arrive, et donner passage de temps en temps à quelques bulles d'air. Mais bientôt, tout l'air étant expulsé, l'absorption de l'acide carbonique devient très-régulière et s'effectue presque en entier dans la première des boules inférieures, quand la substance soumise à l'analyse ne contient pas d'azote. A mesure que le dégagement se ralentit, on place autour du tube quelques charbons, de manière à le chauffer finalement dans toute son étendue, en ayant soin de diminuer ou d'augmenter le feu suivant que les bulles de gaz arrivent plus ou moins vite. La combustion, qui dure environ une heure, doit toujours être assez lente pour qu'on puisse aisément compter les bulles. Le tube étant entièrement entouré de charbons, on reconnaît que l'opération est à son terme, lorsque le dégagement cesse brusquement ; c'est même là un indice que l'opération a été bien menée. Le liquide remontant alors dans la grande boule de l'appareil à potasse, on casse aussitôt l'extrémité effilée du tube à combustion au moyen d'une petite pince (fig. 89), on

adapte à cette pointe un tube rempli de fragments de potasse solide, puis on aspire lentement à l'extrémité opposée de l'appareil par l'intermédiaire d'un tube à boule recourbé (fig. 90). De cette manière, on fait passer dans le tube à combustion un courant d'air privé d'eau et d'acide carbonique, qui achève d'entraîner tous les produits qui s'y trouvaient encore.



Fig. 90.



Fig. 89.

426. Toutefois, il importe de remarquer que les combustions terminées comme il vient d'être dit ne sont presque jamais complètes. Si le dosage de l'hydrogène est exact, il n'en est pas de même de celui du carbone, qui est toujours trop faible. Cela tient à ce que les substances organiques, surtout celles qui sont très-carbonées, enlèvent dès le début tout l'oxygène de l'oxyde avec lequel elles sont en contact, et déposent ensuite à la surface du cuivre réduit une quantité de charbon plus ou moins considérable. Ce charbon, ne pouvant se brûler faute d'oxygène, reste perdu pour l'analyse.

Pour éviter cette cause d'erreur, il est de toute nécessité d'achever la combustion dans un courant d'oxygène. Au lieu de balayer le tube à combustion par de l'air, il faut, après avoir cassé l'extrémité de la pointe effilée, mettre ce tube en relation avec un gazomètre rempli d'oxygène, ou avec un appareil qui fournisse directement ce gaz par la calcination du chlorate de potasse. Seulement, il est indispen-

sable que l'oxygène que l'on fait ainsi pénétrer dans le tube à combustion soit tout à fait pur et ne contienne aucune trace d'humidité qui rendrait fautive la détermination de l'hydrogène. On arrive à ce résultat en faisant passer l'oxygène pur, contenu dans un gazomètre A (fig. 22, p. 69), d'abord dans un flacon B où se trouve de l'acide sulfurique concentré, puis dans une éprouvette tubulée C remplie de fragments de chlorure de calcium. Mais de toutes les dispositions auxquelles on peut avoir recours, la suivante, proposée par Laurent, est à la fois la plus commode et la plus avantageuse.

L'oxygène destiné à brûler les dernières traces de charbon s'obtient en calcinant 3 à 4 grammes de chlorate de potasse fondu, dans un tube de verre vert *a* (fig. 91). Ce tube,

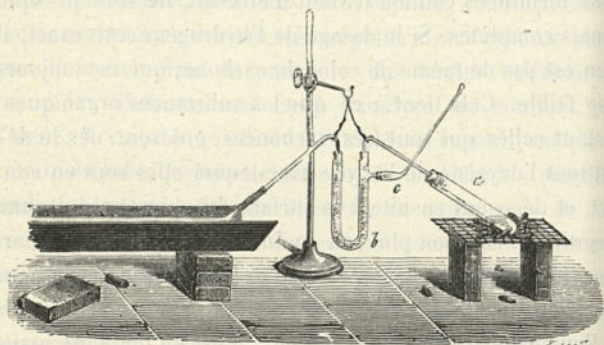


Fig. 91.

qui doit être assez large et d'une longueur de 0^m,25 à 0^m,30 environ, s'adapte à un tube *b*, recourbé en U, dont les deux branches sont remplies de fragments de potasse caustique. La branche du tube en U qui est liée au tube à chlorate

porte une soudure latérale à laquelle est fixé un petit tube effilé et fermé à la lampe.

Lorsque la combustion est terminée, et qu'on a cassé la pointe du tube à combustion, on met celui-ci en relation, au moyen d'un ajutage en caoutchouc, avec la branche libre du tube en U, et l'on interpose un écran pour préserver le caoutchouc de l'action de la chaleur. Les différentes parties de l'appareil étant disposées comme l'indique la figure, on décompose le chlorate en plaçant autour du tube *a* quelques charbons bien allumés. Aussitôt que l'oxygène pénètre dans le tube à analyse, on voit le cuivre réduit devenir incandescent et brûler comme de l'amadou. Il faut suivre attentivement cette oxydation. Tant qu'elle dure, l'oxygène est complètement absorbé, et il arrive à peine quelques bulles de gaz dans l'appareil à potasse; mais, lorsqu'elle touche à sa fin, le dégagement tend à devenir très-rapide. A cet instant, on casse la pointe du tube effilé *c*, et l'on aspire doucement au moyen du tube à boule recourbé (fig. 90), qu'on fixe à l'extrémité libre de l'appareil à potasse. L'air, pénétrant ainsi par le tube *c*, est obligé de traverser le tube *b*, auquel il abandonne la totalité de l'eau et de l'acide carbonique qu'il peut contenir. Ce courant d'air est nécessaire, non-seulement pour chasser et condenser les produits qui sont restés dans le tube à analyse, mais aussi pour expulser complètement l'oxygène, qui, étant plus lourd que l'air, augmenterait le poids des condenseurs. Après l'opération, il est inutile de laver le tube *a*; à l'aide d'une tige de fer on enlève facilement le résidu de chlorure. La soupape de sûreté *c* se referme à la lampe et peut servir un grand nombre de fois; quand elle est usée, on l'effile de nouveau ou on la remplace par un autre tube.

La combustion une fois terminée, on démonte l'appareil, on laisse refroidir les condenseurs, puis on les pèse. Le poids qu'aura gagné le tube à ponce sulfurique, représentant l'eau produite, donne l'hydrogène contenu dans la matière ; l'excédant de poids de l'appareil à boules fait connaître la quantité d'acide carbonique, et, par suite, celle du carbone. (Voy. plus bas, 429, l'exposition des résultats.)

427. Lorsqu'on a affaire à des liquides d'une excessive volatilité, on ne peut pas, pour les analyser, les introduire dans le tube à combustion. Dans ce cas, on enferme le liquide dans une ampoule en forme de cornue, qu'on scelle à la lampe, et qu'on fixe en dehors du tube à combustion au moyen d'une ligature en caoutchouc (fig. 92). L'extré-



Fig. 92.

mité du tube doit être étirée en une pointe droite, aussi résistante que possible, et assez large pour que la queue

de l'ampoule puisse y pénétrer aisément. Après avoir porté au rouge toute la colonne d'oxyde de cuivre, on casse la queue de l'ampoule, en l'appuyant à faux contre la pointe du tube à combustion ; puis on chauffe l'ampoule avec la main, ou avec un petit charbon incandescent maintenu à une distance convenable, de manière à déterminer l'évaporation très-lente du liquide. Si la substance était assez volatile, il serait nécessaire de régler le dégagement de la vapeur en plaçant l'ampoule dans un mélange réfrigérant. Quand tout le liquide a disparu, on casse la pointe extérieure de l'ampoule, et l'on termine l'opération comme à l'ordinaire.

CAS PARTICULIERS.

428. Le procédé général, tel qu'il a été décrit, conduit à des résultats d'une précision remarquable pour toutes les matières qui ne sont formées que de carbone et d'hydrogène, ou de ces deux éléments unis à l'oxygène. Il n'en est plus de même, si la substance à analyser contient de l'azote, du chlore, du soufre ou un métal alcalin. Quand les essais qualitatifs ont démontré la présence de ces corps, il est nécessaire d'observer des précautions particulières, pour prévenir les erreurs qui affecteraient la détermination du carbone ou de l'hydrogène.

Dans la combustion des *substances azotées*, la majeure partie de l'azote devient libre, mais une certaine quantité se transforme toujours en bioxyde d'azote. Ce dernier gaz, en se mêlant à l'air, devient absorbable par la potasse et rend fautive la détermination du carbone. On prévient cette cause d'erreur en faisant passer les produits de la combustion sur une colonne de cuivre métallique chauffée au rouge qui désoxyde complètement le bioxyde d'azote. Le tube à combustion doit avoir 75 à 80 centimètres de longueur; on y introduit la substance et l'oxyde comme à l'ordinaire, mais on réserve un espace d'environ 20 centimètres qu'on remplit avec du cuivre réduit par l'hydrogène (416). On procède ensuite à la combustion, en ayant soin de la conduire aussi lentement que possible.

Les *substances sulfurées* exigent également des précautions particulières, car le soufre se transforme en acide sulfureux qui serait absorbé par la solution de potasse.

Pour retenir complètement ce gaz, il faut placer, entre le condenseur de l'eau et l'appareil à boules, un tube rempli d'oxyde puce de plomb, ou d'oxyde rouge de manganèse (Mn^3O^4) récemment calciné.

La présence du *chlore* dans les matières organiques tend surtout à rendre inexacte la détermination de l'hydrogène, par suite de la volatilité du chlorure de cuivre, dont une partie est facilement entraînée par les produits de la combustion. L'erreur peut même porter sur le carbone, car, lorsqu'on fait passer de l'oxygène pour terminer la combustion, ce gaz décompose le chlorure de cuivre, et le chlore devenu libre va se condenser dans l'appareil à potasse. Dans ce cas, on substitue avec avantage le chromate de plomb à l'oxyde de cuivre pour brûler la substance (415). Il est même utile d'ajouter de la litharge au mélange comburant; le chlorure de plomb résiste alors très-bien à la volatilisation. Toutefois, comme les erreurs qu'occasionne le chlorure de cuivre sont toujours très-faibles, on peut généralement effectuer la combustion avec l'oxyde de cuivre. Il faut seulement faire passer les produits sur une colonne de cuivre métallique chauffée au rouge naissant, en opérant comme il a été dit pour l'analyse des substances azotées. Le chlore libre se combine avec le cuivre, et le chlorure de cuivre déjà formé se dépose aussi dans cette partie du tube dont la température ne doit jamais être trop élevée. De cette manière on obtient des résultats exacts, surtout si l'on a soin de ne pas faire arriver plus d'oxygène que n'en exige la combustion complète de la substance (M. STÆDELER).

Les *alcalis* et les *terres alcalines*, restant à l'état de carbonates dans le tube à combustion, occasionnent une perte sur le carbone. On prévient cette cause d'erreur en ajoutant

du phosphate de cuivre, ou de l'oxyde d'antimoine, au mélange de la substance avec de l'oxyde de cuivre. On peut également brûler les matières de cette nature avec du chromate de plomb.

EXPOSITION DES RÉSULTATS.

429. Lorsque la différence des deux pesées de chaque condenseur a fourni le poids de l'eau et celui de l'acide carbonique, on déduit facilement des résultats obtenus les quantités de carbone et d'hydrogène que contient la substance analysée.

L'acide carbonique, CO^2 , a pour composition en équivalents :

Carbone.....	6
Oxygène.....	$\frac{16}{22}$

Ce qui fait voir que 22 parties d'acide carbonique contiennent 6 parties de carbone. D'après cela, si l'on désigne par p le poids de l'acide carbonique obtenu, et par C le carbone cherché, on posera la proportion :

$$22 : 6 :: p : C,$$

Et comme

$$\frac{6}{22} = \frac{3}{11}$$

on voit qu'on aura la quantité C de carbone en multipliant l'acide carbonique p par 3, et divisant le produit par 11 :

$$C = \frac{p \times 3}{11}.$$

On peut également chercher la quantité de carbone que contient l'unité de poids d'acide carbonique, en posant la proportion :

$$22 : 6 :: 1 : x,$$

qui donne :

$$x = 0,2727.$$

On obtient alors le carbone cherché C en multipliant par 0,2757 le poids trouvé p d'acide carbonique :

$$C = p \times 0,2727.$$

L'hydrogène se calcule de la même manière. La formule HO donne :

Hydrogène.....	1
Oxygène.....	8
	<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 9

c'est-à-dire que 9 parties d'eau contiennent 1 partie d'hydrogène ; d'où l'on déduit que l'unité de poids de l'eau renferme 0,1111 d'hydrogène. On obtiendra donc l'hydrogène H, en divisant par 9 le poids p' de l'eau fournie par la combustion :

$$H = \frac{p'}{9},$$

ou bien en multipliant ce poids p'' , par 0,1111 :

$$H = p' \times 0,1111.$$

On est dans l'usage d'exprimer en centièmes la composition des substances organiques. Si l'on désigne par M le poids de la matière analysée, on ramène à 100 parties les

quantités trouvées de carbone et d'hydrogène, à l'aide de proportions suivantes :

$$\frac{C}{M} = \frac{x}{100}, \text{ d'où } x = \frac{C \times 100}{M},$$

$$\frac{H}{M} = \frac{x'}{100}, \quad x' = \frac{H \times 100}{M}.$$

Pour obtenir immédiatement la composition centésimale de la substance, il suffit de remplacer dans ces proportions C et H par leurs valeurs. On a alors, pour le carbone :

$$x' = \frac{p \times 300}{11 \times M}, \quad \text{ou} \quad x' = \frac{p \times 27,27}{M},$$

et pour l'hydrogène :

$$x' = \frac{p' \times 100}{9 \times M}, \quad \text{ou} \quad x' = \frac{p' \times 0,1111}{M}.$$

430. Appliquons ces calculs à quelques exemples. Supposons d'abord que deux analyses de la naphthaline (hydrogène carboné solide du goudron de houille) aient conduit aux résultats suivants :

- I. 0gr,300 matière employée;
1 ,030 acide carbonique (excès de poids de l'app. à boules);
0 ,171 eau (excès de poids du tube à ponce sulfurique);
- II. 0 ,317 matière employée;
1 ,089 acide carbonique;
0 ,181 eau.

L'analyse I donne :

$$C = \frac{0gr,030 \times 3}{11} = 0gr,2809$$

$$H = 0gr,171 \times 0,111 = 0gr,0190.$$

On déduit de l'analyse II :

$$C = 1\text{gr},089 \times 0,2727 = 0\text{gr},2970.$$

$$H = 0\text{gr},181 \times 0,1111 = 0\text{gr},0201.$$

Ainsi la substance contient :

	I.	II.
Carbone	0gr,2809	0gr,2970
Hydrogène	0,0190	0,0201
Somme	0,2999	0,3171

Ces analyses montrent que lorsqu'une substance ne contient pas d'oxygène, on retrouve, dans les limites des erreurs d'observations, la totalité de son poids dans la somme du carbone et de l'hydrogène fournis par la combustion.

Pour rendre ces résultats comparables et pour mieux en apprécier l'exactitude, il faut les ramener à 100 parties de matière, et mettre en regard la composition de la substance déduite de sa formule :

	TROUVÉ.		CALCULÉ(1).	
	I.	II.		
Carbone	93,63	93,69	C ²⁰	120 93,75
Hydrogène	6,32	6,34	H ⁸	8 6,25
	<u>99,95</u>	<u>100,03</u>		<u>128</u> <u>100,00</u>

(1) Il est toujours facile de trouver la composition centésimale qui correspond à une formule donnée. La naphthaline ayant pour formule C²⁰H⁸, sa molécule contient 20 fois l'équivalent du carbone (20 × 6), et 8 fois l'équivalent de l'hydrogène, qui est pris pour unité. On voit donc que, 128 parties de naphthaline renfermant 120 parties de carbone et 8 parties d'hydrogène, on arrive à la composition en centièmes en posant les proportions :

$$\frac{120}{128} = \frac{x}{100}, \quad \text{d'où } x = 93,75,$$

$$\frac{8}{128} = \frac{x'}{100}, \quad x' = 6,25.$$

Si la substance contenait d'autres éléments, on les déterminerait de même par de nouvelles proportions.

Prenons maintenant l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, comme exemple de l'analyse d'une substance oxygénée.

0^{gr},324 de matière ont donné
 0 ,815 d'acide carbonique et
 0 ,147 d'eau.

Si l'on applique à ces résultats les calculs qui viennent d'être indiqués, on aura :

$$\begin{aligned} C &= 0^{\text{gr}},815 \times 0,2727 = 0^{\text{gr}},2223 \\ H &= 0^{\text{gr}},147 \times 0,1111 = 0 ,0163 \\ \text{Somme.....} & \quad \underline{0^{\text{gr}},2386} \end{aligned}$$

Pour avoir l'oxygène, on retranche du poids de la matière employée la somme du carbone et de l'hydrogène :

Matière employée.....	0 ^{gr} ,3240
Carbone et hydrogène.....	0 ,2386
Oxygène (différence).....	<u>0 ,0854</u>

Il faut ensuite déduire des résultats fournis par l'analyse la composition centésimale de la substance et la comparer à celle que donne la formule :

	TROUVÉ.			CALCULÉ.
Carbone	68,61	C^{14}	84	68,85
Hydrogène	5,03	H^6	6	4,92
Oxygène (par diff.)..	26,36	O^4	32	26,23
	<u>100,00</u>		<u>122</u>	<u>100,00</u>

Comme l'analyse élémentaire comporte une grande exactitude quand elle est bien conduite, on ne doit accepter les résultats qu'autant qu'ils donnent une composition très-rapprochée de celle qu'indique la formule de la substance (1).

(1) Voyez, plus bas, comment on calcule la formule d'une substance d'après les résultats fournis par l'analyse.

Généralement, le carbone est trop faible de quelques millièmes, et l'hydrogène trop fort d'une quantité à peu près égale.

DOSAGE DE L'AZOTE.

431. Lorsque les essais préliminaires ont démontré que la substance à analyser est azotée (405), on en détermine d'abord le carbone et l'hydrogène et on dose ensuite l'azote. Ce dosage peut s'effectuer par deux méthodes tout à fait différentes. La première, de M. Dumas, est très-générale et s'applique indistinctement à toutes les substances : on brûle la matière avec de l'oxyde de cuivre, on recueille l'azote dégagé, et l'on déduit son poids du volume du gaz exactement mesuré. La deuxième, de MM. Varrentrapp et Will, convient pour la plupart des substances azotées naturelles, mais ne peut pas être employée pour l'analyse des matières nitrogénées, obtenues artificiellement, qui contiennent l'azote à l'état oxydé. Cette méthode consiste à calciner la substance avec des alcalis hydratés (chaux sodée), pour en éliminer l'azote sous forme d'ammoniaque que l'on condense dans un acide, et qu'on dose ensuite à l'état de chloroplatinate ou par les liqueurs titrées.

432. MÉTHODE DE M. DUMAS. — La combustion de la substance par l'oxyde de cuivre a lieu dans un tube de verre vert, d'une longueur d'environ 80 centimètres, qu'on ferme par un bout à la lampe d'émailleur sans l'étirer en pointe. On commence par mettre du bicarbonate de soude au fond

de ce tube sur une longueur de 20 centimètres, il faut s'assurer que ce sel ne dégage, par la chaleur, que de l'acide carbonique pur, entièrement absorbable par une lessive de potasse (1). On ajoute une couche d'oxyde de cuivre de 5 centimètres, et l'on introduit ensuite la substance exactement pesée et intimement mélangée avec de l'oxyde de cuivre. Toutes ces opérations doivent être exécutées avec les précautions déjà indiquées au dosage du carbone et de l'hydrogène. Le tube étant ainsi rempli à moitié, on met immédiatement au-dessus du mélange de la matière une couche d'oxyde de 20 centimètres, et finalement une colonne de cuivre réduit par l'hydrogène d'une longueur à peu près égale. On ferme alors hermétiquement le tube avec un excellent bouchon traversé par un tube à trois branches, on l'entoure de clinquant, et, après l'avoir frappé à plat sur une table, on le couche dans la grille à combustion. L'une des deux extrémités encore libres du tube à trois branches est mise en communication avec une petite pompe à air; on fixe à l'autre, au moyen d'une ligature en caoutchouc, un tube à double courbure dont l'extrémité inférieure plonge dans une petite cuve à mercure. La branche verticale de ce tube doit être d'une longueur de 80 à 90 centimètres.

L'appareil étant disposé comme l'indique la figure 93, on y fait le vide au moyen de la pompe à air; on est assuré qu'il n'y a pas de fuites, si le mercure monte dans le tube à dégagement et y reste stationnaire à une hauteur de 70 à 75 centimètres. On approche alors un charbon bien allumé

(1) On remplace quelquefois le bicarbonate de soude par du carbonate de cuivre ou par du carbonate de plomb. Mais l'acide carbonique qui provient de la calcination de la céruse du commerce laisse ordinairement un résidu gazeux insoluble dans la potasse.

de l'extrémité du tube où se trouve le bicarbonate de soude, en ayant soin d'abriter la substance avec un écran. Le dégagement d'acide carbonique se manifeste aussitôt par la dépression de la colonne mercurielle; on laisse s'échapper quelques bulles, puis on enlève le feu et l'on fait de nouveau

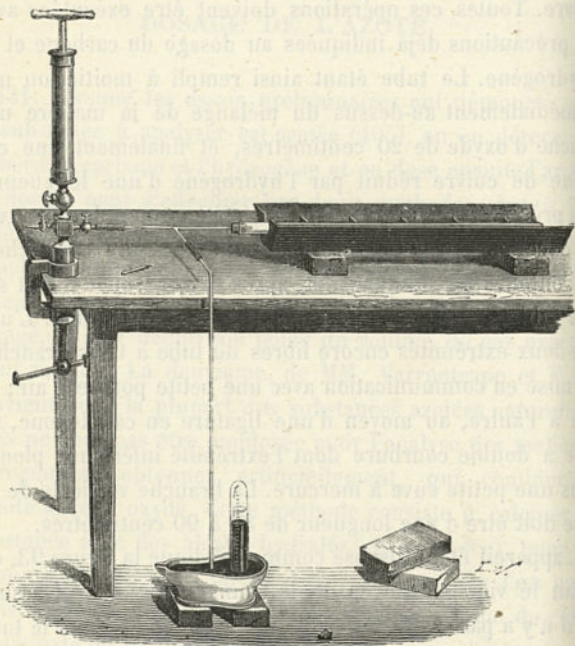


Fig. 93.

le vide. Il faut recommencer plusieurs fois cette opération, jusqu'à ce que les dernières traces d'air soient expulsées de l'appareil. On reconnaît que cette condition est satisfaite, en recueillant l'acide carbonique dans un petit tube rempli

d'une lessive de potasse caustique ; il doit s'y dissoudre en totalité, ou ne laisser qu'une bulle de gaz de la grosseur d'une tête d'épingle. Le vide fait, il est nécessaire d'enlever la pompe, qui pourrait laisser rentrer de l'air dans le cours de l'opération ; on y parvient facilement en dirigeant le dard du chalumeau sur la partie étranglée du tube à trois branches, qu'on étire ensuite avec précaution. Cela fait, on met l'extrémité du tube de dégagement sous une éprouvette remplie de mercure, au haut de laquelle on a préalablement fait passer 30 à 40 centimètres cubes d'une lessive concentrée de potasse destinée à l'absorption de l'acide carbonique. On procède ensuite à la combustion ; dans ce but, on entoure peu à peu de charbons incandescents toute la partie antérieure du tube, en ayant soin de limiter l'action de la chaleur au moyen d'un écran de tôle. Quand toute la colonne de cuivre métallique et d'oxyde de cuivre est portée au rouge, on recule l'écran jusqu'au bicarbonate de soude et l'on chauffe graduellement la matière. Cette opération doit être conduite avec beaucoup de lenteur, pour que le bioxyde d'azote qui se forme puisse être immédiatement réduit par son passage sur la tournure de cuivre. Lorsque le dégagement a cessé et que toute la matière est détruite, on chauffe le bicarbonate de soude tenu en réserve ; l'acide carbonique que l'on dégage ainsi balaye l'appareil et refoule dans l'éprouvette tout l'azote qui restait encore dans le tube à combustion.

Pour mesurer l'azote recueilli, on transporte l'éprouvette dans une terrine remplie d'eau, on en laisse écouler le mercure et la solution alcaline, puis on transvase le gaz dans un tube divisé en quarts de centimètre cube, dont on a vérifié avec soin la graduation. Lorsqu'on juge que le

gaz a pris la température de l'eau, on maintient le tube dans une position verticale, on fait coïncider le niveau intérieur avec l'eau extérieure, puis on note le volume V qu'occupe l'azote, sa température t (qui est celle de l'eau), et la pression barométrique H au moment de l'observation.

Après la lecture, on fait passer quelques bulles d'air dans le tube qui contient l'azote; s'il se formait des vapeurs rutilantes, l'analyse serait manquée, car tout le bioxyde d'azote n'aurait pas été décomposé par le cuivre.

Quand les analyses n'exigent pas une extrême précision, on peut supprimer la pompe et se contenter d'expulser l'air par l'acide carbonique. On met alors un peu plus de bicarbonate de soude, et l'on chauffe ce sel jusqu'à ce que l'acide carbonique qu'il dégage soit complètement absorbé par la lessive alcaline. On opère, du reste, comme il vient d'être dit; la figure 94 représente l'appareil ainsi simplifié.

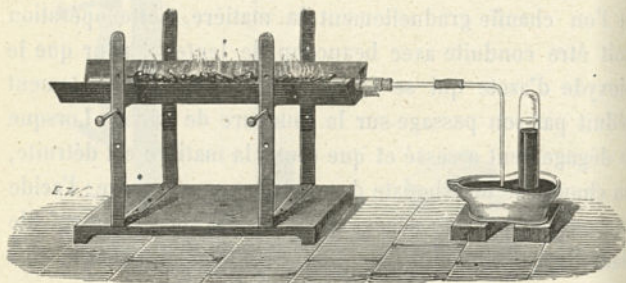


Fig. 94.

Toutefois, on ne parvient pas à chasser de cette manière les dernières traces d'air qui adhèrent au verre et qui se dégagent plus tard quand on chauffe le tube au rouge.

Le volume de l'azote étant connu, il est facile d'en dé-

duire le poids. Pour cela, on ramène d'abord le volume observé à la température et à la pression normales, à l'aide de la formule :

$$V_n = \frac{V (H - f)}{(1 + 0,00367 \cdot t) 760}$$

dans laquelle

- V_n représente le volume inconnu d'azote à 0° et 760mm ;
 V le volume observé ;
 H la pression du baromètre au moment de l'observation ;
 t la température de l'azote ;
 f la tension de la vapeur d'eau à t° ;
 0,00367 le coefficient de dilatation des gaz.

On aura alors le poids cherché x , en multipliant le volume normal V_n , par 0^{gr},001256, poids d'un centimètre cube d'azote à 0° et 0^m,760 :

$$x = V_n \times 0^{\text{gr}},001256.$$

Enfin, on aura la proportion d'azote en centièmes en multipliant le point trouvé par 100, et en divisant le poids obtenu par le poids M de la matière analysée :

$$\frac{V_n \times 0^{\text{gr}},1256}{M}$$

433. MÉTHODE DE MM. VARRENTRAPP ET WILL. — On a vu que la plupart des substances azotées naturelles dégagent de l'ammoniaque quand on les calcine avec des alcalis hydratés. Pour appliquer cette réaction au dosage de l'azote, il faut substituer à la potasse ou à la soude un mélange de soude et de chaux, qui est infusible et n'attaque pas le verre.

La *chaux sodée*, qui convient le mieux pour ces sortes d'analyses, s'obtient en dissolvant 1 partie d'hydrate de soude entièrement exempt de nitrate et en ajoutant peu à peu à la solution 2 parties de chaux éteinte. On dessèche d'abord ce mélange dans une marmite de fonte, et l'on calcine ensuite le résidu dans un creuset. Après le refroidissement, on réduit le produit en poudre fine, et on le conserve dans un flacon à large ouverture qu'on bouche avec soin. Au moment d'en faire usage, on doit toujours le calciner modérément pour en expulser les traces d'ammoniaque qu'il peut avoir condensées.

La calcination de la matière avec la chaux sodée a lieu dans un tube en verre vert, étiré en pointe à l'une de ses extrémités, et en tout point semblable à ceux qui servent au dosage du carbone et de l'hydrogène. La quantité de substance sur laquelle il convient d'opérer doit varier de 2 à 4 décigrammes, suivant sa richesse en azote. La matière destinée à l'analyse étant exactement pesée, on la met dans un mortier de porcelaine préalablement chauffé, où on la mêle aussi intimement que possible avec la chaux sodée. Après avoir placé au fond du tube une couche de chaux sodée pure, on y introduit le mélange avec les précautions ordinaires, puis on achève de le remplir avec de la chaux sodée, en ne réservant qu'un petit espace dans lequel on loge un tampon d'amiante. On entoure ensuite le tube d'une feuille de clinquant, on le frappe à plat sur une table, et on le couche dans la grille à combustion.

Pour condenser l'ammoniaque, on fait usage d'un tube à trois boules, à moitié rempli d'acide chlorhydrique de concentration moyenne (1,10 de densité); on l'adapte, au moyen d'un bon bouchon, à l'extrémité du tube à analyse (fig. 95).

L'appareil étant disposé comme le montre la figure, on commence par faire rougir la chaux sodée qui se trouve en avant, près du bouchon ; puis on recule peu à peu l'écran, et l'on chauffe graduellement le tube dans toute son étendue. Cette opération doit être conduite assez rapidement ; on n'a

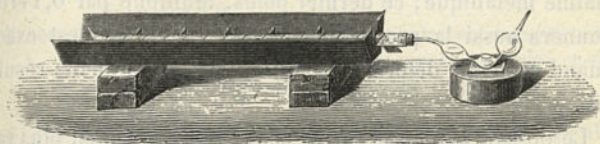


Fig. 95.

pas à craindre de perdre de l'ammoniaque, que l'acide chlorhydrique condense toujours d'une manière complète, tandis qu'on s'exposerait à l'absorption du liquide, dans l'intérieur du tube à analyse, s'il y avait un moment d'arrêt dans le dégagement des gaz. Pour prévenir cet accident, on est quelquefois obligé de mêler un peu de sucre aux substances peu carbonées qui ne fourniraient pas, sans cette addition, une quantité suffisante de gaz non absorbables. Quand le dégagement a entièrement cessé et que le mélange, d'abord noir, est redevenu blanc, on casse la pointe du tube, et l'on aspire par l'extrémité opposée de l'appareil pour chasser et condenser dans l'acide les dernières traces d'ammoniaque.

Le reste de l'analyse se réduit à un dosage de l'ammoniaque par la méthode ordinaire. On vide le tube à boules dans une petite capsule, et on le lave avec soin. Le liquide étant filtré, s'il est nécessaire, on l'évapore au bain-marie et l'on ajoute au résidu, préalablement repris par l'alcool, un

excès de bichlorure de platine. Le précipité ainsi obtenu doit d'ailleurs être recueilli et traité comme il a été dit précédemment (251, 2°). On aura la quantité d'azote en multipliant par 0,0627 le poids du chloroplatinate desséché à 100 degrés. Pour contrôler ce résultat, on décompose ensuite le chloroplatinate par la calcination, et l'on pèse le résidu de platine métallique; ce dernier poids, multiplié par 0,4416, donnera aussi la proportion d'azote. Le dosage est exact quand ces deux déterminations conduisent au même résultat.

Le dosage de l'azote par la chaux sodée est bien plus rapide, quand on remplace l'acide chlorhydrique de l'appareil à boules par un volume défini d'acide sulfurique titré. L'ammoniaque qui se condense dans cet acide en affaiblit le titre, qu'il faut déterminer de nouveau après l'opération et retrancher du titre primitif. Cette différence conduit, par un calcul fort simple, à la quantité d'ammoniaque absorbée; si

p est le poids de l'ammoniaque qui sature un volume déterminé d'acide sulfurique;

V le volume de la liqueur alcaline qui sature le même volume d'acide sulfurique que le poids p d'ammoniaque;

v le volume de la liqueur alcaline qui sature l'acide après l'absorption de l'ammoniaque;

le poids inconnu x de l'ammoniaque absorbée sera

$$x = p \times \frac{V - v}{V}.$$

Tous les détails relatifs à cette méthode de dosage ont été donnés précédemment (251, 3°) (M. PÉLIGOT).

434. Prenons la butyramide, $C^8H^9NO^2$, comme exemple

de l'analyse d'une substance azotée. Supposons que les résultats obtenus soient les suivants :

- I. 0^{gr},300 de matière ont donné 0^{gr},684 d'acide carbonique et 0^{gr},238 d'eau.
- II. 0^{gr},315 de matière (analysée par la méthode de M. Dumas) ont donné 37,4 centimètres cubes d'azote, saturé d'humidité, à la température de 17^o,3 et sous la pression de 753^{mm},2 (ramenée à 0^o).
- III. 0^{gr},300 de matière (analysée par la chaux sodée) ont donné 0^{gr},643 de chloroplatinate d'ammoniaque; par la calcination ce sel a laissé un résidu de platine pesant 0^{gr},283.

Si l'on applique aux résultats de l'analyse I les calculs relatifs au carbone et à l'hydrogène, on trouve :

Carbone	0 ^{gr} ,1856	ou	62,18	pour 100
Hydrogène.....	0 ^{gr} ,0264	—	8,81	—

Pour avoir la valeur de l'azote fourni par la deuxième analyse, il faut calculer le volume qu'occuperait ce gaz, supposé sec, à la température de 0 degré et sous la pression de 0^m,760 (432, page 577). On cherche d'abord dans la table de M. Regnault (1), la tension f de la vapeur d'eau, pour la température de 17^o,3. On a alors pour les différentes valeurs de l'expression

$$V_n = \frac{V(H-f)}{(1 + 0,00367.t) 760}$$

$$V = 37^{\text{cc}},4,$$

$$H - f = 753^{\text{mm}},2 - 14,7 = 738^{\text{mm}},5,$$

$$1 + 0,00367.t = 1 + 0,00367 \times 17,3 = 1,0635.$$

Si l'on introduit ces données dans l'équation, il vient :

$$V_n = \frac{37^{\text{cc}},4 \times 738,5}{1,0635 \times 760}$$

1) Voyez les tables placées à la fin de l'ouvrage.

Les calculs effectués, on trouve 34^{cc},17 pour le volume du gaz sec ramené à la température et à la pression normales; il suffira de multiplier ce volume par 0^{gr},001256 pour avoir le poids de l'azote :

$$0^{\text{gr}},001256 \times 34,17 = 0^{\text{gr}},0429.$$

et la quantité de cet élément rapportée à 100 parties de matière sera :

$$\frac{0^{\text{gr}},0429 \times 100}{0,315} = 13,63.$$

Ces calculs peuvent s'effectuer très-rapidement au moyen des logarithmes; voici comment on les dispose :

Log. 37 ^{cc} ,4.....	1 .	57287	
+ Log. 738,5.....	2 .	86835	
+ Comp ^t log. 760...	7 .	41919	— 10
+ Comp ^t log. 1,0635.	9 .	97326	— 10
Somme.....	1 .	53367.....	34 ^{cc} ,17 = Vn.
+ Log. 0,001256....	3̄ .	09899	
Somme.....	2̄ .	63266.....	0 ^{gr} ,04292 d'azote.
+ Log. 100.....	2 .	00000	
— Log. 0,315.....	1̄ .	49831	
Différence.....	1 .	13435.....	13,63 azote p. 100.

L'analyse III donne pour la quantité d'azote :

Chloroplatinate. 0^{gr},643 × 0,0627 = 0^{gr},0403 d'azote ou 13,40 p. 100.
 Platine..... 0^{gr},283 × 0,1416 = 0^{gr},0401 —

Les résultats de ces trois analyses sont réunis dans le tableau suivant :

	I.	II.	III.	CALCUL.	
Carbone.	62,18	»	»	C ⁸	64 62,14
Hydrogène.	8,81	»	»	H ⁹	9 8,74
Azote.	»	13,63	13,40	N	14 13,59
Oxygène (par diff.)	15,56	»	»	O ²	16 15,53
					<hr/> 103 100,00

Si l'on prend la moyenne 13,51 des deux déterminations d'azote et qu'on l'ajoute au carbone et à l'hydrogène, le complément à 100 de la somme représentera la quantité d'oxygène.

DOSAGE DU SOUFRE.

435. Pour doser le soufre des matières organiques sulfurées, on le transforme, par oxydation, en acide sulfurique qu'on précipite ensuite par un sel de baryte soluble. Le sulfate de baryte ainsi obtenu est lavé, séché et pesé d'après les procédés déjà décrits (287, 1°, et 211, 1°). Le poids du précipité, multiplié par 0,1373, fait connaître la quantité de soufre contenue dans la substance soumise à l'analyse.

L'oxydation du soufre s'effectue, par voie sèche, avec le nitrate de potasse, et par voie humide avec l'acide nitrique ou au moyen du permanganate de potasse.

1° Oxydation du soufre par le salpêtre. — La substance étant intimement mêlée avec du carbonate de soude sec et du nitrate de potasse entièrement exempts de sulfate, on l'introduit dans un tube à combustion contenant d'abord une bonne couche des deux sels. Si l'on avait affaire à

une matière volatile, il faudrait la peser dans une ampoule ou dans une nacelle qu'on ferait glisser dans le tube. Après avoir achevé de remplir ce tube avec le mélange de carbonate de soude et de nitrate de potasse, on le chauffe graduellement, en ayant soin de n'attaquer la matière que lorsque la colonne qui la précède est incandescente dans toute son étendue. A la fin, on entoure de charbons l'extrémité du tube pour décomposer le nitrate qui s'y trouve; l'oxygène que l'on dégage ainsi complète l'oxydation du soufre, et achève de brûler le charbon provenant de la destruction de la matière. On enlève alors le feu; puis on retire le tube, avant qu'il soit tout à fait froid, on le débarrasse des cendres qui le recouvrent en le frottant avec la barbe d'une plume, et on le plonge dans l'eau distillée contenue dans une éprouvette à pied. Le refroidissement brusque auquel on soumet ainsi le tube, a pour effet de le briser et, par là, de faciliter la dissolution de la matière. Quand elle est complète, on verse le liquide dans un vase à précipités, en la faisant passer dans un entonnoir sans filtre, destiné à retenir les morceaux de verre. On lave avec soin l'éprouvette et les fragments du tube, et l'on sursature ensuite la solution avec de l'acide chlorhydrique. Pour prévenir les pertes que pourrait occasionner l'effervescence, on couvre le vase avec une plaque de verre ou mieux avec un fond de ballon. Il ne reste plus qu'à verser dans la solution un excès de chlorure de baryum pour y doser l'acide sulfurique par la méthode ordinaire. Le précipité obtenu dans ces circonstances retient souvent un peu de nitrate de baryte qui se transforme par la calcination en baryte caustique; aussi doit-on toujours examiner si le sulfate de baryte n'éprouve pas de diminution de poids après qu'on l'a épuisé

par l'acide chlorhydrique, puis desséché et calciné de nouveau.

Les substances fixes peuvent encore être traitées comme il suit : on fond, dans un grand creuset d'argent, quelques fragments de potasse caustique avec un peu de salpêtre (1) et une petite quantité d'eau. Après le refroidissement, on ajoute la substance à analyser réduite en poudre fine, et l'on chauffe graduellement le creuset sur la lampe à alcool. Lorsque le mélange est fondu, on le remue avec une spatule d'argent pour répartir uniformément la matière, puis on élève la température jusqu'à ce que la masse fondue paraisse entièrement blanche. Si cet effet tardait à se produire, il faudrait ajouter un peu plus de salpêtre pour brûler les dernières traces de charbon. L'oxydation du soufre étant alors complète, on laisse refroidir, on dissout le résidu dans l'eau bouillante et l'on traite ensuite la solution comme il a été dit ci-dessus.

2° Oxydation du soufre par l'acide nitrique. — On fait bouillir la matière avec de l'acide nitrique jusqu'à dissolution complète. Ordinairement cette action est fort lente et ne devient complète que par une ébullition prolongée avec de l'acide nitrique fumant. Ce traitement ne convient qu'à un nombre très-limité de substances organiques sulfurées; il est d'ailleurs rarement employé, parce qu'il expose soit à une oxydation incomplète, soit à une perte d'acide sulfurique par volatilisation.

3° Oxydation du soufre par le permanganate de potasse. — La transformation du soufre en acide sulfurique

(1) Il convient d'employer 1 partie de salpêtre pour 8 parties d'hydrate de potasse.

s'effectue rapidement et d'une manière commode au moyen du permanganate de potasse. Voici comment on opère :

On met un poids déterminé de la substance à analyser dans un petit matras avec une solution saturée de permanganate de potasse (entièrement exempt de sulfate). On porte la liqueur à l'ébullition, et l'on continue l'action de la chaleur, en ajoutant de temps en temps du permanganate, jusqu'à ce que le mélange conserve une teinte violette persistante. Par là, tout le soufre est changé en acide sulfurique et le charbon en acide carbonique. On ajoute alors de l'acide chlorhydrique concentré, et l'on fait bouillir de nouveau jusqu'à dissolution complète de l'oxyde de manganèse que la liqueur tient en suspension. Cet oxyde se dissout difficilement quand la liqueur est trop étendue; dans ce cas, il faut la concentrer par l'évaporation et ajouter de nouveau de l'acide chlorhydrique pur. On verse ensuite dans le ballon un faible excès de chlorure de baryum pour précipiter et doser l'acide sulfurique d'après la méthode ordinaire (MM. CLOEZ et GUIGNET).

DOSAGE DU PHOSPHORE.

436. Le procédé généralement suivi pour doser le phosphore contenu dans les matières organiques consiste à le convertir en acide phosphorique, qu'on pèse à l'état de pyrophosphate de magnésie. On oxyde le phosphore en calcinant la substance à analyser avec un mélange de carbonate de soude et de nitrate de potasse.

L'opération ne diffère en rien de celle qui a été décrite

pour le dosage du soufre (435, 1°). Le résidu de la calcination étant dissous dans l'eau et sursaturé par l'acide chlorhydrique, on ajoute d'abord un excès d'ammoniaque, puis du sulfate de magnésie qui précipite l'acide phosphorique sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien. Le précipité obtenu est traité comme il a été dit au dosage de la magnésie (222, 2°). On aura la quantité de phosphore en multipliant par 0,2793 le point trouvé de pyrophosphate de magnésie.

DOSAGE DU CHLORE.

437. Le chlore des substances organiques est toujours dosé à l'état de chlorure d'argent. Il peut être directement précipité sous cette forme de tous les chlorhydrates d'alcaloïdes, et sa détermination ne présente alors aucune difficulté. L'analyse des chlorures organiques, tels que les chlorures de benzoïle, d'acétyle, etc., est également très-simple : il suffit de dissoudre la substance dans une lessive de potasse pure, de sursaturer la solution par l'acide nitrique, et de la précipiter ensuite par le nitrate d'argent.

Dans la plupart des cas cependant, le chlore ne peut être précipité par le nitrate d'argent qu'après la destruction complète de la matière organique. Il faut alors calciner la substance en présence d'alcalis minéraux qui retiennent tout le chlore à l'état de chlorure. La chaux vive provenant de la calcination du marbre blanc, est généralement pure et convient très-bien pour cet usage. Quand elle contient des chlorures, on la lave à l'eau froide et on la révivifie en-

suite par une nouvelle calcination. On peut aussi se servir de chaux sodée contenant 1 partie de soude pour 3 parties de chaux; ce mélange a l'avantage de décomposer plus complètement les substances organiques et d'en transformer le carbone en carbonate alcalin.

La calcination a lieu dans un tube de 30 à 40 centimètres de longueur, fermé par un bout. On y introduit d'abord une couche de chaux, puis le mélange intime de la substance avec cette base, et l'on achève de le remplir de chaux vive mêlée avec du verre grossièrement pilé qui facilite le passage des gaz. Si la substance est volatile, on la pèse dans une ampoule ou dans une petite nacelle qu'on fait glisser dans le tube à combustion. On chauffe alors le tube au rouge, d'avant en arrière, avec les précautions déjà indiquées au dosage du soufre. Quand la matière est entièrement décomposée, on retire le feu, on ferme le tube avec un bouchon, et, après l'avoir débarrassé des cendres, on l'introduit, encore chaud, dans une éprouvette remplie d'eau distillée, où il se brise et se vide complètement (1). On ajoute ensuite de l'acide nitrique par petites portions à la fois, jusqu'à ce que tout soit dissous, puis on filtre, et l'on précipite par le nitrate d'argent la liqueur réunie aux eaux de lavage. Le chlorure d'argent ainsi obtenu est recueilli et dosé comme à l'ordinaire (106, 1°).

Le *brome* et l'*iode* se déterminent comme le chlore. Quand on analyse une substance iodée, il faut chauffer légèrement la liqueur acide additionnée de nitrate d'argent,

(1) Il est nécessaire de boucher le tube à combustion avant de le mettre dans l'éprouvette; sans cette précaution la vapeur d'eau qui se dégage brusquement pourrait entraîner de la chaux.

et y faire passer du gaz sulfureux pour détruire l'iodate qui a pu se former.

DOSAGE DES MÉTAUX.

438. Dans certains cas on détermine directement les métaux contenus dans les matières organiques en les précipitant par des réactifs appropriés; dans d'autres on détruit la substance par la calcination, et, après incinération complète du charbon, on dose le métal dans le résidu. Nous ne reviendrons pas sur ces méthodes de dosage, qui ont été décrites avec détail dans la deuxième partie.

Les déterminations du platine, du plomb et de l'argent présentent un intérêt tout spécial, parce qu'elles permettent souvent de fixer l'équivalent des substances organiques. Voici les procédés généralement suivis pour préparer des combinaisons propres à l'analyse.

439. On détermine l'équivalent de la plupart des alcaloïdes en dosant le platine que contiennent leurs chloroplatinates. Ces sels doubles sont tantôt cristallisés, tantôt insolubles et amorphes, mais ils ont toujours une composition constante et parfaitement définie. Pour les obtenir, on sature l'alcaloïde par l'acide chlorhydrique et l'on ajoute à la solution du bichlorure de platine. Suivant les circonstances, on opère à chaud ou à froid, avec ou sans addition d'alcool. Si le chloroplatinate est insoluble, on recueille et on lave le précipité; dans le cas contraire, on le fait cristalliser et on laisse les cristaux s'égoutter sur du papier buvard.

On dessèche ensuite le produit obtenu dans l'étuve chauffée à 110 degrés, ou en l'exposant sous une cloche en présence d'acide sulfurique concentré, puis on en détermine le platine en opérant comme il a été dit au dosage de ce métal (88).

440. En général, on parvient à fixer l'équivalent d'un acide en déterminant la quantité de base qu'il est susceptible de saturer. Bien qu'à la rigueur l'analyse de tout sel défini puisse conduire à ce résultat, on a dû rechercher ceux qui s'obtiennent à l'état anhydre avec le plus de certitude et dont le dosage de la base s'effectue rigoureusement par les moyens les plus simples. Les sels de plomb et d'argent, satisfaisant le mieux à cette double condition, doivent être préférés à tous les autres.

L'oxyde de plomb a beaucoup de tendance à former des sels basiques qu'il est souvent difficile d'obtenir purs et d'une composition constante. Voici de quelle manière M. Dumas conseille de les préparer. On sature très-exactement l'acide à analyser avec de la potasse exempte de sulfate et de chlorure, et l'on ajoute goutte à goutte à la liqueur, en l'agitant sans cesse, une solution bien limpide de nitrate de plomb cristallisé. Quand on juge que la majeure partie de l'acide a été précipitée, on cesse d'ajouter du nitrate de plomb pour éviter la formation d'un sel avec excès de base. On laisse déposer le précipité et on le lave d'abord par décantation, puis sur le filtre, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne laisse plus de résidu sensible à l'évaporation. Il arrive quelquefois que le sel de plomb se résout en un sous-sel insoluble et en un sel acide qui passe dans les eaux de lavage. On peut alors prendre l'alcool comme véhicule, mais,

comme il est toujours difficile, dans ce cas, d'obtenir un produit constant, il vaut mieux recourir à l'analyse du sel d'argent.

Lorsque les sels de plomb résistent à l'action de l'eau chaude, il convient de les précipiter dans des liqueurs bouillantes, on obtient ainsi un produit dense et grenu qui se prête mieux aux lavages. Très-peu de sels neutres de plomb sont solubles et cristallisables; leur préparation n'offre d'ailleurs aucune difficulté.

Les sels de plomb s'obtiennent facilement anhydres quand on les maintient pendant quelque temps dans l'étuve chauffée à 100 ou 120 degrés. Après avoir déterminé avec précision les proportions de base et d'acide qu'ils renferment (105), on en fait l'analyse par la combustion avec l'oxyde de cuivre pour doser l'hydrogène et le carbone.

La préparation des sels d'argent ne présente pas de difficulté. Ils sont généralement peu solubles et se précipitent quand on ajoute du nitrate d'argent à la solution bien neutre du sel organique à base de potasse ou de soude. On peut, dans certains cas, les obtenir cristallisés, en mélangeant les solutions bouillantes et en abandonnant la liqueur filtrée au refroidissement. Lorsqu'on s'est procuré un sel d'argent pur et parfaitement sec, on détermine par la simple calcination la quantité d'argent qu'il contient (106, 4°). Si le sel détone par la chaleur, on dose l'argent à l'état de chlorure. Il faut ensuite contrôler les résultats obtenus par l'analyse élémentaire du sel d'argent.

DÉTERMINATION DES DENSITÉS DE VAPEURS.

441. La détermination des densités de vapeurs est le complément le plus important de l'analyse élémentaire et ne doit jamais être négligée quand la nature de la substance s'y prête. Non-seulement elle critique toujours d'une manière utile les résultats obtenus, mais c'est en outre la seule donnée que l'on puisse invoquer pour fixer l'équivalent des corps volatils qui ne se combinent ni aux acides ni aux bases.

La densité d'une vapeur s'obtient en divisant le poids d'un volume connu de cette vapeur par le poids d'un égal volume d'air pris dans les mêmes circonstances de température et de pression. Le problème consiste donc à déterminer, par l'expérience, le poids de l'unité de volume de la vapeur. Ce résultat peut être obtenu par deux méthodes : suivant l'une proposée par Gay-Lussac, on mesure le volume qu'occupe la vapeur provenant d'un poids connu de la substance ; d'après l'autre, imaginée par M. Dumas, on pèse au contraire la vapeur qui remplit un espace dont le volume est fixé à l'avance.

1° MÉTHODE DE GAY-LUSSAC. — Le procédé de Gay-Lussac ne peut être appliqué qu'aux substances qui entrent en ébullition à une température qui ne dépasse pas 60 ou 65°. On y a surtout recours pour les liquides qu'on n'a qu'en petite quantité et dont la pureté laisse à désirer. Voici la manière d'opérer : on pèse le liquide proposé dans une petite am-

poule en verre, qu'on introduit, après l'avoir fermée, dans une éprouvette graduée remplie de mercure bien sec. L'éprouvette étant placée sur un bain de mercure contenu dans une marmite en fonte, on l'entoure d'un manchon en verre qu'on remplit d'eau (fig. 96). Si l'on chauffe la chau-

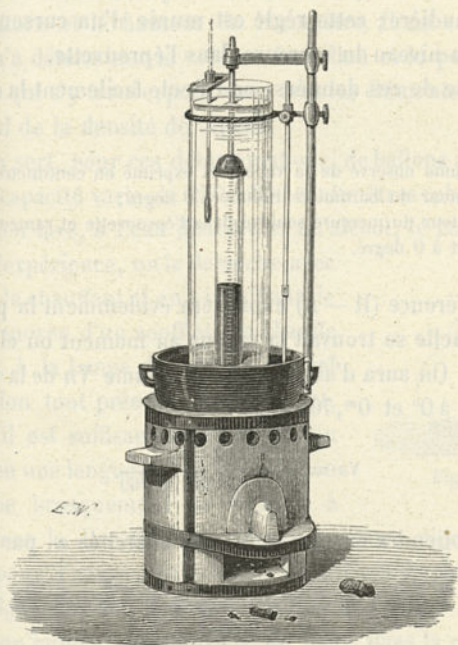


Fig. 96.

dière, la chaleur se transmet à l'eau du manchon et ne tarde pas à la faire entrer en ébullition. Le liquide se dilate d'abord et brise l'ampoule, puis il se réduit en vapeur et déprime peu à peu le mercure de l'éprouvette. Lorsque l'équilibre de

température s'est établi, le volume de la vapeur reste constant; on mesure alors rigoureusement ce volume, et l'on note, au même instant, la température, la hauteur du baromètre et la hauteur du mercure soulevé dans l'éprouvette. On mesure celle-ci au moyen d'une règle verticale en fer dont la pointe inférieure coïncide avec le niveau du mercure de la chaudière; cette règle est munie d'un curseur qu'on amène au niveau du mercure dans l'éprouvette.

A l'aide de ces données, on calcule facilement la densité, soit :

V le volume observé de la vapeur et exprimé en centimètres cubes;
 H la hauteur du baromètre réduite à 0 degré;
 h la hauteur du mercure soulevé dans l'éprouvette et ramenée également à 0 degré.

La différence (H — h) exprimera évidemment la pression sous laquelle se trouvait la vapeur au moment où elle a été mesurée. On aura d'abord pour le volume V_n de la vapeur, supposée à 0° et 0^m,760 :

$$V_n = \frac{V(H-h)}{(1 + 0,00367.t) 760}$$

et l'on obtiendra ensuite la densité cherchée *x*, par la formule

$$x = \frac{P}{V_n \times 0,0012932}$$

dans laquelle P représente le poids de la substance volatilisée, 0^{gr},0012932 le poids de 1 centimètre cube d'air à la température de 0° et sous la pression de 0^m,760.

2° MÉTHODE DE M. DUMAS. — Cette méthode, à la fois plus simple et d'une application bien plus générale que la

précédente, est presque exclusivement employée dans les laboratoires de chimie. Elle consiste à placer dans un ballon à col effilé, préalablement pesé plein d'air, une quantité suffisante de la matière, qu'on chauffe à 40 ou 50 degrés au-dessus de son point d'ébullition. Lorsque l'excédant de la substance s'est volatilisé et a expulsé tout l'air, on ferme le bec du ballon au moyen du chalumeau, et l'on observe la température et la hauteur du baromètre. Il ne reste plus alors qu'à déterminer le volume du ballon et le poids de la matière qui s'y trouve, pour avoir tous les éléments qu'exige le calcul de la densité de vapeur.

On se sert, pour ces déterminations, de ballons à long col dont la capacité varie de 250 à 350 centimètres cubes. Après avoir bien lavé, à l'eau distillée et à l'alcool, le ballon destiné à l'expérience, on le dessèche avec soin en le chauffant et en y insufflant de l'air au moyen d'un soufflet. On chauffe ensuite, à la lampe d'émailleur, le col du ballon tout près de la panse, et, quand il est suffisamment ramolli, on l'étire en une longue pointe déliée qu'on recourbe brusquement de manière à lui donner la direction qu'indique la figure ci-jointe. On casse, pour l'ouvrir, l'extrémité du col effilé, puis on fait très-soigneusement la tare du ballon, en notant la température qu'indique un thermomètre placé dans la cage de la balance, ainsi que la hauteur du baromètre. Avant d'accepter définitivement cette tare, on la vérifie à plusieurs reprises pour s'assurer si le ballon s'est mis en équilibre de température avec l'air contenu dans la balance.

Le ballon étant exactement pesé, on l'échauffe doucement,



Fig. 97.

puis on en plonge le bec dans le liquide proposé, et on le laisse refroidir. Par là, le liquide monte et gagne la panse du ballon, où on en laisse arriver 5 ou 6 grammes environ. Si la substance était extrêmement volatile, il faudrait refroidir le ballon en l'arrosant avec un peu d'éther, pour éviter qu'il ne se formât des vapeurs qui arrêteraient l'absorption. Quant aux substances solides, on les fond à une douce chaleur et on les introduit ensuite de la même manière : on chauffe au besoin la partie effilée du ballon pour empêcher la matière de s'y figer (1).

On assujettit ensuite le ballon entre les deux anneaux du support mobile représenté dans la figure 98, et on l'enfonce dans la bassine contenant le bain destiné à le chauffer. Ce bain doit être en état de supporter une température de 50 degrés, au moins, au delà du point d'ébullition de la matière (2); suivant la volatilité de la substance, on prendra donc, pour le liquide du bain, de l'eau, une solution satu-

(1) Quand l'oxygène de l'air est susceptible d'altérer la substance sur laquelle on opère, on fait le vide dans le ballon, au moyen d'une petite pompe pneumatique, et on y laisse rentrer de l'acide carbonique ou de l'hydrogène pur.

(2) Il convient, en général, d'élever la température autant qu'on le peut sans risquer d'altérer la substance. L'expérience prouve, en effet, que les densités des vapeurs ne sont exactes qu'autant qu'on les détermine à une température suffisamment éloignée du point d'ébullition; c'est alors seulement que les vapeurs se comportent comme des gaz permanents et que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac leur sont applicables. Les vapeurs de la plupart des substances neutres satisfont à ces lois quand elles sont chauffées à 40 ou 50° au delà du point d'ébullition, mais d'autres, et particulièrement celles des acides volatils, exigent une température plus élevée. Ainsi, il résulte des observations de M. Cahours, que la densité de vapeur de l'acide acétique est beaucoup trop forte quand elle est prise dans ces conditions et qu'elle n'atteint sa valeur réelle qu'à 120° au-dessus du point d'ébullition de cet acide.

rée de chlorure de calcium, une huile fixe, ou enfin l'alliage fusible de Darcet. Les huiles animales, telles que l'huile de pied de bœuf, pouvant sans inconvénient être chauffées à 280 degrés, conviennent dans la plupart des cas et remplacent avec avantage tous les autres liquides.

La température est indiquée par un thermomètre que l'on

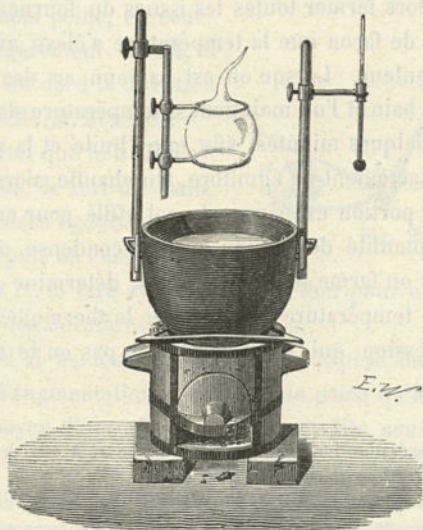


Fig. 98.

place dans le bain à côté du ballon. Il est nécessaire que le ballon soit complètement enveloppé par le liquide de la bassine; l'extrémité du col effilé doit seule être en dehors du bain sur une longueur de 4 ou 5 centimètres.

Ces dispositions étant prises, on chauffe graduellement la bassine de manière que la température du bain soit con-

stamment ascendante. Au moment où le point d'ébullition de la matière est atteint, la vapeur s'échappe en un jet continu par le bec du ballon; on peut en condenser la majeure partie dans un petit tube, si l'on opère sur une matière précieuse. Quand tout l'excès de liquide a distillé, ce jet s'arrête, et il ne sort plus que des traces de vapeur expulsées par l'effet de la dilatation.

Il faut alors fermer toutes les issues du fourneau et régler le feu de façon que la température s'élève avec beaucoup de lenteur. Lorsqu'on est parvenu au degré voulu, on agite le bain et l'on maintient sa température stationnaire pendant quelques minutes, afin que l'huile et la vapeur se mettent exactement en équilibre. On chauffe alors avec un charbon la portion extérieure du col effilé pour en chasser la petite quantité de liquide qui s'y condense ordinairement, puis on ferme le ballon, et l'on détermine au même moment la température indiquée par le thermomètre, ainsi que la pression, qui, en général, n'a pas eu le temps de changer (1).

(1) La température indiquée par le thermomètre à mercure doit subir plusieurs corrections importantes.

Il faut d'abord que le zéro de l'instrument dont on fait usage ait été vérifié récemment. Les thermomètres employés pour ces sortes de déterminations sont ordinairement abandonnés à un refroidissement très lent après avoir été exposés à une température élevée; dans ces conditions, il n'est pas rare que le zéro réel soit de 2 à 3 degrés au-dessus de celui que porte la graduation* (M. LEGRAND).

D'un autre côté, la température trouvée est sensiblement trop basse, parce qu'une portion notable de la colonne mercurielle n'est pas plongée dans le bain; la manière d'effectuer cette correction a été indiquée précédemment (402, 2^o, p. 534 et suiv.).

Enfin, la température observée étant ainsi corrigée, on cherche dans la table de M. Regnault celle qui lui correspond sur le thermomètre à air (voyez les tables placées à la fin de l'ouvrage).

Le chalumeau représenté dans la figure 99 est fort commode pour sceller le ballon. Le petit vase *a*, qui fait l'office d'une lampe, ne contient environ que 3 grammes d'huile, et porte un fil flexible, muni à son extrémité d'un anneau *b* qui sert à le fixer à la pointe du chalumeau. On arrive sans peine, en courbant légèrement ce fil, à donner au dard la direction convenable (M. BUNSEN).

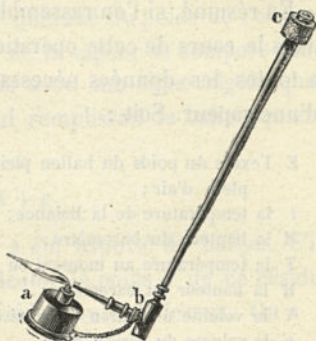


Fig. 99.

Aussitôt que le ballon est fermé, on le sort du bain, on le laisse égoutter et refroidir, puis on l'essuie avec

soin, et on le lave avec un peu d'éther pour enlever de sa surface les dernières traces d'huile.

Quand il est tout à fait froid, on le pèse de nouveau, et on note l'augmentation ou la perte de poids qu'il a éprouvée.

Au moyen d'une pince, on brise ensuite, sous le mercure, l'extrémité du col effilé. Le mercure rentre alors dans le ballon et le remplit entièrement, quand on a bien conduit l'opération, et que l'excès de matière a été suffisant pour expulser tout l'air. Dans le cas contraire, il reste une bulle d'air plus ou moins grosse dont il faut tenir compte. A cet effet, on brise peu à peu le col effilé du ballon, sous le mercure, jusqu'à la partie où il commence à s'évaser, on transvase le résidu d'air dans un tube gradué et on le mesure en tenant note de la température (1). Pour obtenir ensuite la

(1) Généralement, on peut se contenter de mesurer le volume du résidu d'air en achevant de remplir le ballon avec du mercure qu'on

capacité du ballon, il suffit de mesurer le mercure qu'il renferme, à l'aide d'une éprouvette étroite divisée en centimètres cubes.

En résumé, si l'on rassemble les divers résultats recueillis dans le cours de cette opération, il est facile de voir qu'on a toutes les données nécessaires pour calculer la densité d'une vapeur. Soit :

- E l'excès du poids du ballon plein de vapeur sur le poids du ballon plein d'air ;
- t* la température de la balance ;
- H la hauteur du baromètre ;
- T la température au moment où le ballon a été scellé ;
- H' la hauteur du baromètre ;
- V le volume du ballon exprimé en centimètres cubes ;
- v* le volume du résidu d'air.

On a d'abord pesé le ballon plein d'air à une température et sous une pression connues, et, comme on a ultérieurement déterminé son volume, il est aisé de calculer le poids *p* de cet air. Il faut pour cela ramener son volume V à la température et à la pression normales, et multiplier le volume ainsi corrigé par le poids du centimètre cube d'air (0^{gr},0012932) ; on a alors :

$$p = \frac{0^{\text{gr}},0012932 \times V \times H}{(1 + 0,00367 \cdot t) 760}$$

Dans la deuxième pesée, le ballon est plein de vapeur. Si l'on compare le nouveau poids obtenu à celui du ballon plein d'air, on constate une différence, positive ou négative,

laisse échapper en filet délié d'une pipette jaugée. On peut aussi mesurer d'abord le mercure qui s'est introduit dans le ballon, puis remplir celui-ci complètement et mesurer de nouveau le mercure ; la différence entre les deux mesures donne le volume de l'air avec une approximation suffisante.

suivant que la vapeur examinée est plus dense ou plus légère que l'air. Il est clair que cette différence E n'est autre chose que le poids *apparent* de la vapeur, ou, en d'autres termes, le poids de la vapeur diminué du poids de l'air qui a été expulsé. Le poids *réel* P de la vapeur se compose donc de son poids apparent E (pris avec son signe algébrique) augmenté du poids de l'air qui remplissait le ballon quand on en a fait la tare :

$$P = E + p.$$

Ceci suppose que tout l'air a été expulsé du ballon. S'il en est autrement, il faut calculer le poids r de ce résidu d'air et le retrancher du poids trouvé ci-dessus. On a :

$$r = \frac{0,0012932 \times v \times H'}{(1 + 0,00367 \cdot t') 760}$$

en désignant par H' et par t' la pression et la température au moment où le volume v a été mesuré. Le poids réel de la vapeur est dans ce cas

$$P = E + p - r.$$

Il faut chercher maintenant le volume qu'occuperait la vapeur en la supposant ramenée à la température et à la pression normales ; et d'abord, comme le ballon s'est dilaté, on détermine ce que son volume est devenu à la température à laquelle on l'a fermé. Si k représente le coefficient de la dilatation cubique du verre (1), on a :

$$V (1 + k(T - t))$$

(1) Voici, d'après M. Regnault, les valeurs moyennes du coefficient k à différents intervalles de température :

Entre 0 et 100°.....	$k = 0,0000276$
» 150.....	$0,0000284$

Mais ce volume doit être diminué du volume v' qu'avait le résidu d'air quand il était à la même température.

$$v' = v (1 + 0,00367 (T - t)) \frac{H''}{H'}$$

Le volume de la vapeur, à la température T , est alors

$$V (1 + k (T - t)) - v'$$

et, ramené à la température et à la pression normales, il sera

$$\frac{[V (1 + k (T - t)) - v'] H'}{(1 + 0,00367 \cdot T) 760}$$

On connaît ainsi le poids de la vapeur et le volume qu'elle occupe à 0 degré et sous la pression de 0^m,760; comme le poids d'un égal volume d'air, dans les mêmes circonstances, est

$$0_{\text{gr}},0012932 \times \frac{[V (1 + k (T - t)) - v'] H'}{(1 + 0,00367 \cdot T) 760}$$

on aura la densité cherchée D en divisant le poids de la vapeur par cette dernière expression. Toutes réductions faites, on trouve :

$$D = \frac{(E + p - r) (1 + 0,00367 \cdot T) 760}{0_{\text{gr}},0012932 [V (1 + k (T - t)) - v'] H'}$$

Pour terminer, nous indiquerons sur un exemple comment on effectue rapidement ces calculs au moyen des logarithmes. Supposons que les données de l'observation soient les suivantes :

$$\begin{array}{lll} E = 0_{\text{gr}},282 & t = 21^{\circ},3 & V = 277^{\text{cc}},6 \\ H = 0^{\text{m}},749 & T = 185^{\circ} & v = 2^{\text{cc}},5 \end{array}$$

DÉTERMINATION DES DENSITÉS DE VAPEURS. 605

Entre 0 et 200.....	0,0000291
» 250.....	0,0000298
» 300.....	0,0000306
» 350.....	0,000033

Ce coefficient n'est pas le même pour les diverses espèces de verre; les valeurs précédentes s'appliquent au verre ordinaire, avec lequel sont confectionnés les ballons des laboratoires de Paris.

La hauteur barométrique H est ramenée à 0 degré; elle n'a pas varié pendant la durée de l'expérience. La température T est celle du thermomètre à air qui correspond à la température observée avec le thermomètre à mercure; $k = 0,0000286$.

On détermine d'abord les valeurs indiquées ci-après :

T.....	185,0	Log H.....	2.87448
t.....	21,3	Log 760.....	2.88081
<hr/>		<hr/>	
T - t.....	163,7	Log H - log 760...	1.99367
Log 0,00367.....	3.56467	Log k.....	5.45637
+ Log t.....	1.32838	+ Log (T - t).....	2.21405
<hr/>		<hr/>	
	2.89305		3.67042
Nombre.....	0,07817	Nombre.....	0,004682
1 + 0,00367 t =	1,07817	1 + k (T - t) =	1,004682
Log 0,00367.....	3.56467	Log 0,00367.....	3.56467
+ Log (T - t).....	2.21405	+ Log T.....	2.26717
<hr/>		<hr/>	
	1.77872		1.83184
Nombre.....	0,6008	Nombre.....	0,6926
1 + 0,00367 (T - t) =	1,6008	1 + 0,00367.T =	1,6926

On dispose ensuite les calculs comme il suit :

a. Calcul de p :

Log 0gr,0012932.....	3.11167
+ Log V.....	2.44342
+ (Log H - log 760).....	1.99367
+ Comp ^t log (1 + 0,00367 t)....	9.96731 - 10
<hr/>	
Log p.....	1.51607 0 ^{sr} ,328 = p

b. Calcul de r :

Log 0gr,0012932.....	3.11167
+ Log v	0.39794
+ (Log H — log 760).....	1.99367
+ Comp ^t log (1 + 0,00367.t)...	9.96731 — 10
<hr/>	
Log r	3.47059 0gr,003 = r

c. Poids de la vapeur :

E =	0gr,282
+ p	0 ,328
<hr/>	
E + p	0 ,610
— r	0 ,003
<hr/>	
E + p — r	0 ,607

d. Volume de la vapeur à T° :

Log V.....	2.44342
+ Log (1 + k (T — t)).....	0.00202
<hr/>	
	2.44544 278 ^{cc} ,9
Log v	0.39794
+ Log (1 + 0,00367 (T — t))..	0.20434
<hr/>	
	0.60228 4 ^{cc} ,0 = v'
Différence = V (1 + k (T — t)) — v' 274 ^{cc} ,9	

On a alors tous les éléments pour calculer la valeur D

e. Calcul du numérateur.

Log (E + p — r)..	4,78319
+ Log(1 + 0,00367.T)	0.22856
+ Log 760.....	2.88081
<hr/>	
	2.89256

f. Calcul du dénominateur.

Log 0gr,0012932...	3.111
+ Log 274,9.....	2.439
+ Log H.....	2.874
<hr/>	
	2.425

Log du numérateur.....	2.89256
— Log du dénominateur.....	2.42532
<hr/>	
Log de la densité.....	0.46724
Densité de la vapeur.....	2,933

La substance qui conduit à ce résultat a pour composition :



Pour vérifier l'exactitude de cette formule, il faut examiner si la densité observée s'accorde avec la densité théorique. L'expérience démontre que les éléments qui entrent dans la composition d'une substance y sont toujours condensés de manière à occuper 2 ou 4 volumes. D'après la formule précédente,

10 vol. de vapeur de carbone pèsent.....	0,8292	$\times 10 = 8,292$
20 — d'hydrogène.....	0,0693	$\times 20 = 1,386$
2 — d'oxygène.....	1,1056	$\times 2 = 2,112$
		11,790

si l'on divise par 4 la somme 11,790, on a

$$\frac{11,790}{4} = 2,947,$$

nombre qui ne diffère pas sensiblement de 2,933, que l'expérience a fourni. La formule $C^{10}H^{10}O^2$ est donc exacte et correspond à 4 volumes de vapeur. Ce mode de condensation est celui que l'on observe le plus fréquemment en chimie organique.

Le procédé de M. Dumas est susceptible de donner des résultats très-précis quand il est appliqué à des substances homogènes et d'une parfaite pureté. Cette condition est d'ailleurs essentielle : en effet, comme il faut employer un excès de matière pour expulser l'air du ballon, il est clair que si elle renferme quelque impureté formée d'une substance plus fixe, celle-ci se concentrera dans le vase et accroîtra beaucoup le poids apparent de la vapeur. Des produits assez purs, pour donner des résultats analytiques à peu près exacts, pourront donc fournir une densité de vapeur sensiblement trop forte. Mais, dans la plupart des cas, l'approximation à laquelle on arrive indique nettement le mode de condensation des éléments et permet de fixer

l'équivalent de la substance que l'on examine. Pour lever toute incertitude à cet égard, il suffit de recueillir et d'analyser la matière restée dans le ballon ; on reconnaît par là si sa composition est sensiblement la même que celle du produit primitif.

II

ANALYSE DES GAZ.

442. L'analyse des gaz composés d'éléments organiques s'effectue d'après le même principe que celle des substances solides ou liquides. Pour établir leur composition, il faut toujours les brûler par l'oxygène en excès, puis déterminer l'acide carbonique, l'eau et l'azote provenant de la combus-

Le procédé ordinaire peut même être appliqué à ce cas ; on dispose alors l'appareil comme pour l'analyse des substances très-volatiles (427) et l'on fait arriver le gaz par l'extrémité effilée du tube à combustion préalablement chauffé au rouge. De cette manière on parvient facilement à déterminer les proportions relatives de carbone et d'hydrogène que contient le gaz soumis à l'analyse. Quand on a affaire à un hydrogène carboné, la connaissance de ce rapport conduit à la composition cherchée, car, dans ce cas, on a le poids du gaz analysé en ajoutant les poids trouvés du carbone et de l'hydrogène. Si la densité du gaz est donnée, on pourra toujours en obtenir le poids, en opérant sur un volume déterminé de ce gaz. Le procédé convient alors pour l'analyse des gaz qui, indépendamment du carbone et de l'hydrogène, renferment aussi de l'oxygène ou de l'azote (4).

(1) On exécute facilement ces sortes d'analyses au moyen de l'appareil manométrique imaginé par M. Regnault. (Voy. REGNAULT, *Cours élémentaire de chimie*, 3^e édit., IV, 20.)

Toutefois, la combustion par l'oxyde de cuivre est rarement appliquée à l'analyse des gaz. Il est, en effet, bien plus avantageux d'ajouter directement au gaz une quantité convenable d'oxygène pur, et d'enflammer le mélange au moyen de l'étincelle électrique. Le volume du gaz sur lequel on opère étant connu, il suffit de mesurer la contraction, et de déterminer les volumes de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et de l'azote qu'il a fournis, pour avoir toutes les données qu'exige le calcul de sa composition. Cette méthode d'analyse, si simple et si expéditive, se recommande encore par la petite quantité de gaz qu'elle emploie. Les résultats qu'elle donne ne laissent rien à désirer quant à l'exactitude, si l'on a soin de mesurer les gaz avec toutes les précautions qui ont été indiquées (19 et 20), et de ne comparer les volumes observés qu'après les avoir ramenés aux mêmes conditions physiques.

CORRECTIONS RELATIVES AU VOLUME DES GAZ.

443. Les volumes des gaz, mesurés sur l'eau ou sur le mercure, ne sont comparables qu'après avoir subi les corrections relatives à la température, à la pression et à la tension de la vapeur d'eau. Toutes les fois qu'il s'agit de déduire le poids d'un gaz de la mesure de son volume, on cherche ce que devient le volume observé en supposant le gaz sec, à la température de 0 degré, et sous la pression de $0^m,760$, car ce n'est que pour ces conditions normales que les densités des gaz sont données. Voici comment on effectue chacune de ces corrections.

1° Correction relative à la température. — Les variations que les gaz éprouvent dans leur volume, par suite d'un changement de température, sont indépendantes de

leur densité et uniformes pour chaque degré du thermomètre. Quoique cette loi ne soit pas rigoureusement vraie, il est sans inconvénient de la considérer comme telle dans toutes ses applications.

On appelle coefficient de dilatation des gaz la quantité dont l'unité de volume du gaz à 0° augmente pour chaque degré du thermomètre centigrade ; ce coefficient est 0,00367 pour tous les gaz permanents. D'après cela, 1 centimètre cube de gaz à 0 degré, deviendra, toutes choses égales d'ailleurs :

$$\begin{array}{l} \text{à 1 degré } 1^{\text{cc}} + 0,00367 = 1^{\text{cc}},00367 \\ \text{2 " } 1^{\text{cc}} + 0,00367 \times 2 = 1^{\text{cc}},00734 \\ \text{3 " } 1^{\text{cc}} + 0,00367 \times 3 = 1^{\text{cc}},01101 \end{array}$$

et à une température quelconque de t° :

$$1 + 0,00367.t.$$

Par conséquent un volume V_0 de gaz à 0 degré, exprimé en centimètres cubes, sera à t° :

$$V_0 (1 + 0,00367.t),$$

et si l'on connaît ce volume V à la température t , on a

$$V_0 (1 + 0,00367.t) = V,$$

d'où l'on tire pour le volume V ramené à 0° :

$$V_0 = \frac{V}{1 + 0,00367.t}$$

On abrège beaucoup ces calculs en les effectuant avec les logarithmes (435), et en se servant d'une table qui contient les valeurs de $(1 + 0,00367 t)$, pour chaque degré du thermomètre centigrade (1).

(1) Voyez les tables placées à la fin de l'ouvrage.

2° **Correction relative à la pression.** — On sait que, toutes choses égales d'ailleurs, les volumes des gaz sont en raison inverse des pressions qu'ils supportent (loi de Mariotte). Si V représente le volume du gaz mesuré sous la pression H , et V_p le volume inconnu qu'occuperait ce gaz sous la pression normale, il faut donc poser la proportion

$$760 : H :: V : V_p$$

qui donne

$$V_p = \frac{V \times H}{760}.$$

Lorsqu'on mesure un gaz, il ne faut jamais perdre de vue que la hauteur barométrique ne représente la pression qu'il supporte qu'autant que le liquide qui emprisonne le gaz est exactement au même niveau à l'intérieur et à l'extérieur de l'éprouvette graduée. S'il en est autrement, on doit prendre avec soin la hauteur h de la colonne de mercure soulevée dans le tube mesureur et la retrancher de la pression H qu'indique le baromètre au moment de l'observation. C'est, en effet, cette différence $H - h$ qui mesure la force élastique du gaz, car la colonne mercurielle soulevée dans le tube agit précisément en sens inverse de la pression atmosphérique.

Quand on opère sur l'eau, on mesure également la colonne soulevée h' et l'on cherche la hauteur h de mercure qui lui correspond : on a évidemment

$$h = \frac{h'}{13,6},$$

puisque les hauteurs des colonnes de liquide qui se font équilibre sont en raison inverse des densités.

3° Correction relative à la tension de la vapeur d'eau. — Dans le mélange des gaz et des vapeurs les forces élastiques s'ajoutent. Il résulte de là que si le gaz est saturé d'humidité (19), la pression atmosphérique au moment de l'expérience représente la somme des forces élastiques du gaz et de la vapeur d'eau. On aura donc la pression correspondante au gaz supposé sec en retranchant de la hauteur barométrique H la tension f de la vapeur d'eau pour la température observée. On trouvera dans une table placée à la fin de l'ouvrage les valeurs de f exprimées en millimètres de mercure pour chaque degré du thermomètre centigrade.

444. Les corrections dont il vient d'être question peuvent se faire simultanément à l'aide de la formule suivante, qui les réunit toutes :

$$V_n = \frac{V(H - h - f)}{(1 + 0,00367 \cdot t) 760}$$

Dans cette formule, V représente le volume mesuré, H la pression barométrique observée, h la hauteur de la colonne de mercure soulevée dans le tube mesureur, t la température du gaz, f la tension de la vapeur d'eau en millimètres de mercure pour la température t , et V_n le volume cherché du gaz supposé sec, à la température et sous la pression normales. Le poids p du gaz mesuré est alors, si l'on représente par P le poids du litre de ce gaz (1) :

$$p = V_n \frac{P}{1000}$$

(1) Voyez, à la fin de l'ouvrage, le tableau donnant la densité et le poids du litre des principaux gaz.

COMBUSTION EUIDIOMÉTRIQUE.

445. La combustion des gaz par l'intermédiaire de l'étincelle électrique, s'effectue dans des tubes particuliers connus sous le nom d'*eudiomètres*.

Parmi ces appareils, le plus simple et le plus usité dans les laboratoires est l'*eudiomètre à mercure* représenté en coupe dans la figure 100. Il consiste en un tube de verre très-résistant, dont l'extrémité supérieure est hermétiquement fermée par une monture en fer solidement mastiquée dans l'épaisseur de la paroi. Dans une autre ouverture, qui est pratiquée latéralement, se trouve fixé un gros fil de fer, recourbé en crochet à l'extérieur, et arrivant dans l'intérieur du tube à une petite distance de la monture. L'*eudiomètre* étant rempli de mercure, on y introduit le gaz combustible exactement mesuré et mêlé avec un volume déterminé d'oxygène. On adapte ensuite à l'ouverture de l'instrument un bouchon à soupape, on fixe au crochet extérieur une chaîne métallique qu'on laisse flotter sur le mercure de la cuve, puis on approche du bouton de la monture une petite bouteille de Leyde ou un électrophore chargé; l'étincelle que l'on produit ainsi traverse le mélange gazeux et détermine la combustion. A l'instant du passage de l'étincelle, la soupape se ferme d'abord, par suite de la dilatation brusque qui se produit, et empêche les gaz d'être

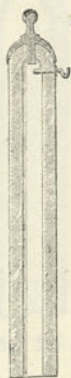


Fig. 100.

projetés au dehors; mais, la pression diminuant aussitôt, elle se soulève et laisse rentrer le mercure dans l'appareil. La combustion effectuée, on transvase le gaz, on le mesure de nouveau, puis on détermine le volume de l'acide carbonique.

Pour mesurer les gaz, avant et après la combustion, on se sert d'un tube divisé en capacités égales, dont on a vérifié avec soin la graduation. Ce tube (fig. 101) est maintenu

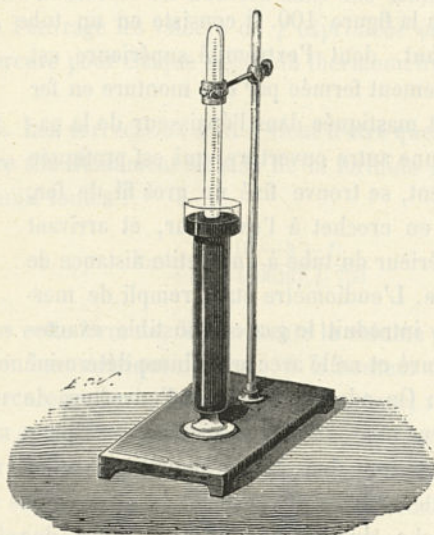


Fig. 101.

dans une position bien verticale par un support qui permet de l'enfoncer à volonté dans une éprouvette en verre remplie de mercure. A l'aide de cette disposition, il est aisé de faire coïncider exactement les niveaux du liquide intercepteur,

et de lire le volume occupé par le gaz. Le transvasement des gaz s'opère avec facilité au moyen d'une pipette particulière, représentée dans la figure 102; la manière de faire usage de ces pipettes à gaz a été décrite dans le premier volume de cet ouvrage (*Anal. qual.*, 2^e édit., 447, p. 535).

On évite entièrement le transvasement du gaz en effectuant la combustion dans l'eudiomètre gradué de M. Bunsen. Cet instrument (fig. 103) consiste en un simple tube de cristal bien cylindrique, d'une longueur de 50 à 60 centimètres et d'un diamètre intérieur de 2 centimètres environ; l'épaisseur du verre ne dépasse pas 2 millimètres. A l'extrémité supérieure et fermée de ce tube, sont solidement scellés, en regard l'un de l'autre, deux fils de platine qui pénètrent dans l'intérieur de manière à s'appliquer exactement sur les parois du

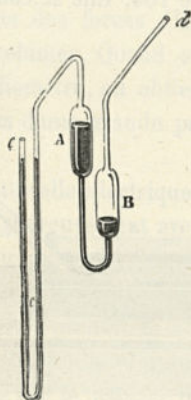


Fig. 102.

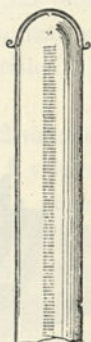


Fig. 103.

verre; les pointes de ces fils se trouvent à la distance de 1 ou 2 millimètres, qui peut être aisément franchie par l'étincelle électrique. A l'extérieur de l'eudiomètre, l'extrémité des fils est roulée en forme d'œillet.

Ce tube eudiométrique est calibré avec le plus grand soin et porte dans toute sa longueur une échelle, gravée à l'acide fluorhydrique, dont les divisions correspondent à des capacités égales. On peut également mettre sur l'instrument une simple graduation en millimètres, et inscrire

dans une table la capacité correspondante à chaque division.

L'usage de cet eudiomètre est fort simple : après qu'on l'a bien nettoyé, on le remplit de mercure au moyen d'un entonnoir muni d'une longue branche qui descend jusqu'au fond de l'instrument. On le renverse ensuite sur la cuve et l'on y introduit le gaz à analyser. La cuve à mercure la plus convenable pour les mesures eudiométriques est représentée dans la figure 104. Elle se compose d'un bloc en bois de

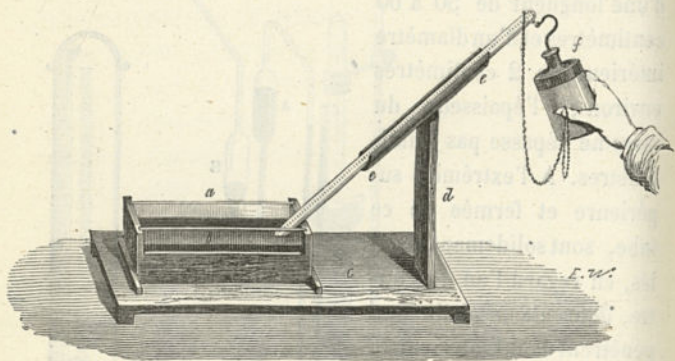


Fig. 104.

poirier dans lequel on a pratiqué une excavation, longue d'environ 0^m,35 et large de 0^m,08, dont deux fortes glaces *a* et *b* forment les parois latérales. Cette cuve repose sur une planche *c*, qui porte un montant *d* muni d'une rigole *ee*, dans laquelle on couche l'eudiomètre. Pour maintenir l'instrument fermé au moment de la combustion, on en presse avec force l'ouverture contre un disque de liège recouvert de caoutchouc vulcanisé. Il est nécessaire d'humecter préalablement le caoutchouc avec une solution étendue de su-

blimé corrosif, afin que le mercure y adhère d'une manière parfaite. Sans cette précaution, il retiendrait des bulles d'air, qui pourraient s'introduire dans l'eudiomètre.

Il nous reste à mentionner l'appareil eudiométrique, si ingénieux, que l'on doit à M. Regnault. Il consiste en un manomètre particulier, où l'on mesure les forces élastiques des gaz soumis à l'analyse, après les avoir ramenés à un volume constant; les rapports des forces élastiques font connaître les rapports des volumes. Quand on est familiarisé avec l'usage de cet eudiomètre, on obtient, dans un temps très-court, des résultats d'une grande précision (1).

446. Sous l'influence de l'étincelle électrique, 2 volumes d'hydrogène se combinent rigoureusement avec 1 volume d'oxygène pour former de l'eau qui se condense. La détermination quantitative de l'un ou de l'autre de ces gaz est donc facile quand l'eau est le seul produit de la combustion. Il suffit alors de mesurer exactement la diminution de volume, ou *contraction*, produite par le passage de l'étincelle électrique; les deux tiers de la contraction expriment le volume de l'hydrogène, et le tiers représente celui de l'oxygène: Ainsi, on détermine l'hydrogène libre en le brûlant dans l'eudiomètre par un excès d'oxygène; s'agit-il, au contraire, de doser de l'oxygène, on fait détoner le gaz avec un excès d'hydrogène. Cette double détermination se présente fréquemment dans les analyses eudiométriques.

Lorsqu'on fait détoner un gaz carboné avec un excès d'oxygène, tout le carbone est converti en acide carbonique qu'il est facile d'absorber par la potasse caustique après la

(1) Voy. REGNAULT, *Cours élémentaire de chimie*, 3^e édit., IV, p. 75.

combustion. La diminution de volume indique alors la quantité d'acide carbonique, et, par suite, celle du carbone; on sait, en effet, que dans un volume d'acide carbonique, il y a un demi-volume de vapeur de carbone.

447. *L'oxygène et l'hydrogène employés dans les analyses eudiométriques doivent être d'une parfaite pureté. On prépare l'oxygène, par le chlorate de potasse, dans de petites cornues de 6 à 10 centimètres cubes de capacité, que l'on peut souffler à la lampe d'émailleur à l'extrémité d'un tube de verre. Après que tout l'air atmosphérique a été expulsé, on recueille directement l'oxygène dégagé dans l'eudiomètre. Il faut ajouter au moins le double de l'oxygène qu'exige la combustion complète, mais ne pas dépasser non plus trois à quatre fois le volume de l'hydrogène à doser.*

L'hydrogène nécessaire pour la détermination de l'oxygène s'obtient en faisant agir, dans un petit ballon, de l'acide sulfurique étendu sur du zinc chimiquement pur. On le débarrasse de toutes traces d'acide carbonique, d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfurique mécaniquement entraîné, en lui faisant traverser un très-petit tube rempli de fragments de potasse caustique. Après un dégagement de dix minutes, tout l'air est chassé de l'appareil, et l'on peut recevoir le gaz dans l'eudiomètre. Pour un volume d'oxygène à doser, on doit employer, suivant les cas, de trois à dix volumes au plus d'hydrogène; si l'on dépassait ce dernier rapport, la combustion n'aurait plus lieu ou serait incomplète.

448. Dans toute combustion eudiométrique on doit se tenir en garde contre plusieurs causes d'erreur. Il faut d'abord

mêler les gaz dans les limites de la combustibilité parfaite, et attendre, avant d'y faire passer l'étincelle électrique, qu'ils soient uniformément répartis dans le mélange.

Quand le mélange à analyser contient beaucoup d'azote relativement aux gaz combustibles, il peut arriver que l'étincelle électrique ne l'enflamme pas, ou, ce qui est encore plus grave, que la combustion soit incomplète. On obvie à cet inconvénient en ajoutant au mélange une certaine quantité de gaz détonant (2 vol. d'hydrogène et 1 d'oxygène) que l'on se procure facilement en décomposant l'eau par la pile.

L'appareil qui sert à préparer le gaz de la pile consiste

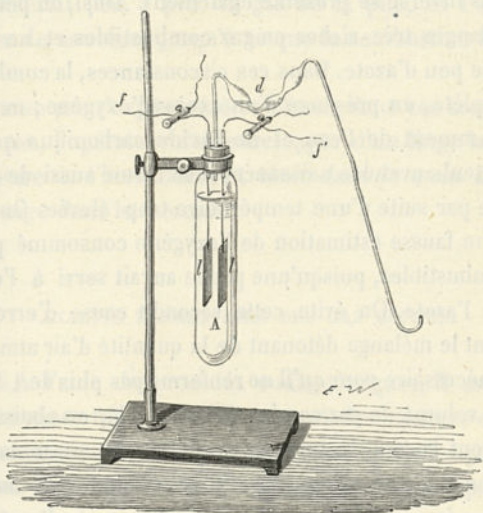


Fig. 105.

en une éprouvette A (fig. 105) remplie d'eau distillée, aiguisée d'un dixième d'acide sulfurique pur. Cette éprouvette

est fermée par un bouchon portant au centre le tube à dégagement *d*, et latéralement deux fils de platine *ff'*, soudés dans des tubes capillaires. Aux extrémités des fils sont fixées des lames de platine *ll* qui plongent entièrement dans l'eau de l'éprouvette. On produit un dégagement régulier de gaz en faisant communiquer les fils avec une pile composée de trois ou quatre éléments de Bunsen. Le tube abducteur est muni de plusieurs renflements *r* contenant de l'acide sulfurique concentré, qui sert à laver le gaz. Il n'est pas nécessaire de mesurer exactement le volume du gaz ainsi préparé, car il disparaît par la combustion sans laisser aucun résidu (M. BUNSEN).

Le cas inverse se présente également. Ainsi, on peut avoir des mélanges très-riches en gaz combustibles et ne contenant que peu d'azote. Dans ces circonstances, la combustion est complète, en présence d'un excès d'oxygène; mais, indépendamment de l'eau et de l'acide carbonique qui devraient seuls prendre naissance, il se forme aussi de l'acide nitrique par suite d'une température trop élevée. On ferait donc une fausse estimation de l'oxygène consommé par les gaz combustibles, puisqu'une partie aurait servi à l'oxydation de l'azote. On évite cette seconde cause d'erreur en étendant le mélange détonant de la quantité d'air atmosphérique nécessaire pour qu'il ne renferme pas plus de $\frac{1}{5}$ à $\frac{2}{5}$ de son volume de gaz combustibles. Par là, on abaisse suffisamment la température qui se développe au moment de la combustion, pour empêcher la volatilisation du mercure et rendre impossible la combinaison directe de l'azote avec l'oxygène (M. KOLBE).

Quand on n'a pas de donnée sur la nature d'un mélange explosif, on est obligé d'en déterminer approximativement

la composition par un essai préliminaire. On fait ensuite l'analyse définitive, après avoir établi un rapport convenable entre les gaz inertes et les gaz combustibles.

Une addition d'air est également nécessaire, quand on fait détoner des gaz, tels que le bicarbure d'hydrogène, l'éthyle, etc., dont les éléments combustibles sont très-condensés. Sans cette précaution, la violence de l'explosion est telle, que le tube eudiométrique en est brisé. Lorsque le mode de condensation d'un hydrogène carboné est inconnu, on peut l'analyser très-exactement et sans danger, en le faisant détoner avec environ 20 fois son volume d'air sec privé d'acide carbonique, et une quantité suffisante d'oxygène. S'il arrivait que le mélange ne s'enflammât pas, on ajouterait peu à peu du gaz de la pile, et l'on ferait détoner de nouveau, jusqu'à ce que la combustion fût complète.

Pour ne pas s'exposer à être blessé, dans ces sortes d'expériences, l'opérateur doit envelopper d'un linge la portion extérieure de l'instrument et tenir dans la main la partie qui plonge dans le mercure.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES GAZ DÉFINIS.

449. A l'aide de procédés eudiométriques, il est facile de déterminer rapidement le rapport des volumes et l'état de condensation des éléments constitutifs d'un hydrogène carboné. La solution de ce problème nécessite les opérations suivantes :

a. On introduit le gaz à analyser dans l'eudiomètre et l'on mesure exactement son volume V.

b. On ajoute la quantité convenable d'oxygène, pour que le mélange se trouve dans les limites d'une combustibilité parfaite, et l'on mesure le nouveau volume V' . Il est clair que $V' - V = O$ est le volume de l'oxygène ajouté.

c. On fait alors passer l'étincelle électrique dans le mélange, et, quand le gaz s'est mis en équilibre de température avec l'air ambiant, on en détermine le volume V'' . La différence $V - V'' = C$, donne la contraction ou diminution de volume produite par la combustion.

d. Enfin on absorbe l'acide carbonique par la potasse caustique et l'on mesure le volume V''' du résidu; $V'' - V''' = A$ exprime le volume de l'acide carbonique.

On a alors toutes les données nécessaires pour calculer la composition du gaz analysé.

Par l'effet de la combustion, tout le volume V du gaz combustible est transformé en eau qui se condense et en acide carbonique dont le volume est précisément égal à celui de l'oxygène qui entre dans sa composition. Après la combustion il restera donc le volume O d'oxygène primitivement ajouté, moins le volume total B de l'oxygène consommé pour la formation de l'acide carbonique et de l'eau, plus le volume A de l'acide carbonique produit. On aura donc :

Avant la combustion.....	$V + O$
Après la combustion.....	$O - B + A.$

Si l'on retranche le second volume du premier, on aura la diminution du volume ou contraction C , déjà déterminée directement :

$$C = V + B - A. \dots\dots\dots [1]$$

Cette relation, ne contenant d'indéterminé que B, fait connaître la proportion relative de l'hydrogène quand on connaît la quantité d'oxygène qui s'est combiné au carbone pendant la combustion.

La quantité de carbone contenue dans le gaz analysé se déduit du volume A de l'acide carbonique. Le volume x de vapeur de carbone que renferme l'unité de volume de gaz, donne un volume égal à $2x$ d'acide carbonique; par conséquent l'acide carbonique produit par le volume total V sera $2xV$, et l'on a :

$$A = 2xV, \text{ d'où } x = \frac{A}{2V} \dots \dots \dots [2]$$

La contraction observée suffit maintenant pour calculer la proportion relative de l'hydrogène. En effet, si l'unité de volume du gaz contient y d'hydrogène, celui-ci prenant $\frac{y}{2}$ d'oxygène, le volume initial V en exige $\frac{yV}{2}$ pour la formation de l'eau. Le volume total B d'oxygène consommé se compose donc du volume $\frac{yV}{2}$ et de l'oxygène employé à brûler le carbone; mais ce dernier volume d'oxygène étant précisément égal au volume A de l'acide carbonique, on a

$$B = A + \frac{yV}{2},$$

et, si l'on substitue cette valeur de B dans l'équation [1], on trouve :

$$C = V + \frac{yV}{2}, \text{ d'où } y = 2 \left(\frac{C}{V} - 1 \right) \dots \dots \dots [3]$$

La densité des gaz est un élément précieux pour le contrôle des analyses eudiométriques. Ainsi, en représentant

par D la densité d'un hydrogène carboné dont l'unité de volume contient x volumes de vapeur de carbone et y volumes d'hydrogène, on a la relation

$$0,8292 x + 0,0693 y = D$$

dans laquelle 0,8292 est la densité de la vapeur de carbone et 0,0693 celle de l'hydrogène. Quand l'analyse est exacte, on trouve pour D une valeur très-rapprochée de la densité déterminée par l'expérience.

EXEMPLE. Pour montrer l'usage des formules qui précèdent, nous les appliquerons au calcul de la composition du gaz oléfiant. Voici les résultats fournis par une combustion effectuée en présence d'un volume d'air considérable qui a pour objet d'atténuer la violence de l'explosion (448).

	Volumes des gaz secs à la temp. et à la pression normales.	Différences.
Volume du gaz initial V.....	8,6	
Après l'addition d'air.....	154,5	
Après l'addition d'oxygène.....	177,5	} 17,2 = C
Après l'explosion.....	160,3	
Après l'absorpt. de l'ac. carbonique ...	143,0	} 17,3 = A

D'après ces résultats, on trouve dans 1 vol. de gaz oléfiant :

$$\text{Vapeur de carbone... } x = \frac{A}{2V} = \frac{17,3}{2 \times 8,6} \dots \dots \dots = 1 \text{ vol.}$$

$$\text{Hydrogène..... } y = 2 \left(\frac{C}{V} - 1 \right) = 2 \left(\frac{17,2}{8,6} - 1 \right) = 2 \text{ vol.}$$

Cette composition est confirmée par la densité du gaz; en effet,

1 vol. de vapeur de carbone.....	0,8292
+ 2 » d'hydrogène.....	0,1386
Pèsent.....	<u>0,9678</u>

Somme qui se rapproche beaucoup de la densité 0,9784 trouvée par l'expérience.

450. L'analyse eudiométrique des hydrogènes carbonés est à la fois le cas le plus simple et le plus fréquent; mais les mêmes méthodes permettent aussi d'établir la composition des gaz qui contiennent encore d'autres éléments. Il suffit, pour cela, que l'on puisse déduire de l'observation une équation pour chacun des éléments à déterminer.

Si le gaz contient du carbone, de l'hydrogène et de l'azote (méthylamine), on le fait détoner avec un excès d'oxygène, puis on mesure la contraction C et le volume A de l'acide carbonique. Dans ce cas, le résidu de la combustion est égal au volume de l'oxygène ajouté, moins le volume B de l'oxygène employé à brûler le carbone et l'hydrogène, plus le volume A de l'acide carbonique, plus le volume N de l'azote devenu libre; on a donc :

Avant la combustion..... $V + O$

Après la combustion..... $O - B + A + N$.

Si l'on retranche, comme précédemment, le second volume du premier, on aura pour la valeur de la contraction observée :

$$C = V + B - A - N.$$

En substituant à B sa valeur $A + \frac{yV}{2}$ trouvée plus haut (449), on a :

$$C = V + \frac{yV}{2} - N, \text{ d'où } y = 2 \left(\frac{C}{V} + \frac{N}{V} - 1 \right).$$

Ainsi, quand la quantité N d'azote est connue, on déduit

de la concentration observée l'hydrogène y que renferme 1 volume du gaz analysé.

Pour déterminer l'azote N, on fait détoner le résidu de la combustion avec un excès d'hydrogène (446) et l'on mesure la diminution de volume. Le tiers de cette diminution représente l'oxygène disparu; en le défalquant du volume initial du résidu, on aura le volume N de l'azote. Si n représente l'azote contenu dans l'unité de volume du gaz, le volume analysé V en contient nV , et l'on a :

$$N = nV, \text{ d'où } n = \frac{V}{N}.$$

Cette détermination indique la marche à suivre pour l'analyse des gaz composés d'azote et d'oxygène. On fait détoner un volume V du gaz avec un excès d'hydrogène et l'on mesure la contraction produite. L'oxygène z contenu dans l'unité de volume du gaz prenant un volume $2z$ d'hydrogène, $2zV$ exprime le volume total d'hydrogène consommé; si l'on désigne par H l'hydrogène ajouté, et par N l'azote dosé dans le résidu, on a :

Avant la combustion.....	V + H
Après la combustion.....	H + 2zV + N.

En retranchant le second volume du premier on trouve pour valeur de la contraction :

$$C = V + 2zV - N, \text{ d'où } z = \frac{C + N - V}{2V} \dots [4]$$

Enfin, le gaz à analyser peut contenir du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène (éther méthylique). Pour déterminer les proportions relatives de ces trois éléments, on

commence par faire détoner un volume V du gaz avec un excès d'oxygène, et l'on mesure la contraction C ; mais avant d'absorber l'acide carbonique, il faut déterminer, à l'état de

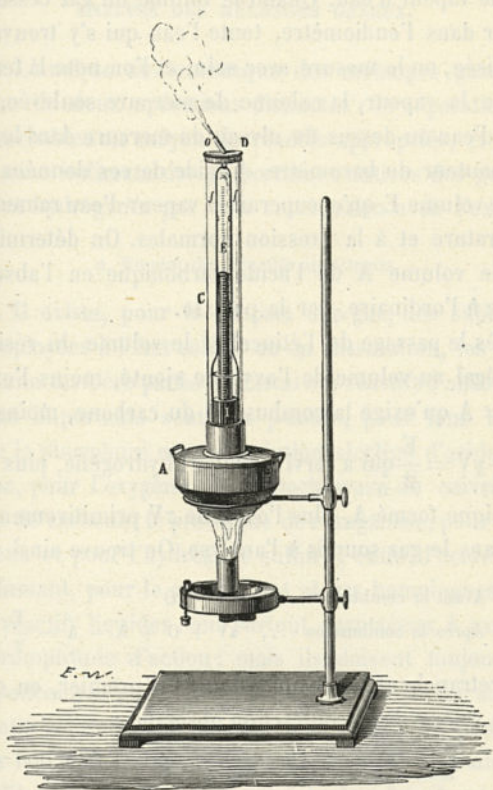


Fig. 106.

vapeur, l'eau produite par la combustion. A cet effet, on place l'eudiomètre dans le vase en verre i (fig. 106), à moitié rempli de mercure, et on l'introduit au moyen du sup-

port *ff* dans le cylindre de verre *cc*. L'appareil étant disposé comme le montre la figure, on chauffe la chaudière en tôle *A* de manière à faire passer dans le cylindre un courant rapide de vapeur d'eau. Quand le volume du gaz cesse d'augmenter dans l'eudiomètre, toute l'eau qui s'y trouve étant volatilisée, on le mesure avec soin, et l'on note la température de la vapeur, la colonne de mercure soulevée, la colonne d'eau au-dessus du niveau du mercure dans le vase *i*, et la hauteur du baromètre. A l'aide de ces données on calcule le volume *E* qu'occuperait la vapeur d'eau ramenée à la température et à la pression normales. On détermine ensuite le volume *A* de l'acide carbonique en l'absorbant, comme à l'ordinaire, par la potasse.

Après le passage de l'étincelle, le volume du résidu est donc égal au volume de l'oxygène ajouté, moins l'oxygène $2xV = A$ qu'exige la combustion du carbone, moins l'oxygène $\frac{1}{2}yV = \frac{E}{2}$ qui a servi à brûler l'hydrogène, plus l'acide carbonique formé *A*, plus l'oxygène zV primitivement contenu dans le gaz soumis à l'analyse. On trouve ainsi :

Avant la combustion..... $V + O$

Après la combustion..... $zV + O + A - A - \frac{E}{2}$.

En retranchant le second volume du premier, on obtient pour la valeur de la contraction observée :

$$C = V - zV + \frac{E}{2}, \text{ d'où } z = 1 + \frac{E}{2V} - \frac{C}{V}.$$

Dans ce cas, on déduit l'hydrogène *y* du volume *E* de la vapeur d'eau mesurée directement ($y = \frac{E}{V}$), et l'on calcule l'oxygène *z* à l'aide de la contraction (M. BUNSEN).

ANALYSE DES MÉLANGES GAZEUX.

451. L'analyse eudiométrique des mélanges gazeux se compose de deux opérations distinctes : la séparation des gaz absorbables au moyen de réactifs appropriés, et la détermination indirecte des proportions relatives des gaz carbonés et hydrogénés par leur combustion avec l'oxygène.

a. Emploi des réactifs absorbants.

452. Il existe, pour la plupart des gaz, des substances qui, employées à l'état solide ou en dissolution, les absorbent d'une manière parfaite. Parmi ces réactifs d'absorption, les plus importants sont : la potasse, pour tous les gaz acides ; le phosphore ou une solution alcaline d'acide pyrogallique, pour l'oxygène ; le protochlorure de cuivre, pour l'oxyde de carbone ; le protoxyde de manganèse, pour l'acide sulfureux et pour l'hydrogène sulfuré ; enfin, l'acide sulfurique fumant, pour le gaz oléfiant et ses homologues.

Les réactifs liquides sont surtout avantageux à cause de leur promptitude d'action ; mais ils doivent toujours être assez concentrés pour qu'on puisse les employer sous un très-petit volume. S'il en était autrement, ils pourraient donner lieu à de graves erreurs par suite de l'échange des gaz qu'ils tiennent en dissolution. Quelquefois il est même nécessaire de provoquer cet échange avant de faire agir le réactif sur le gaz destiné à l'analyse ; on y parvient en l'agitant à plusieurs reprises avec une portion du mélange gazeux que l'on sacrifie pour cet objet.

Il ne faut jamais introduire les réactifs dans l'eudiomètre

destiné aux combustions. Toutes les absorptions doivent être effectuées à part dans un tube gradué semblable à ceux que l'on emploie pour la mesure des volumes (fig. 101). Il est utile que l'extrémité ouverte de ces tubes soit légèrement courbée et porte un bec comme l'indique la figure 107; on opère alors facilement et sans perte le transvasement du gaz mesuré.

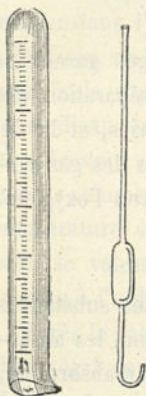


Fig. 107. Fig. 108.

Pour soumettre un gaz à l'action des absorbants, on le fait passer dans le tube gradué préalablement rempli de mercure; puis, après avoir mesuré le volume du gaz, on y introduit le réactif au moyen d'une pipette dont le bec est recourbé (fig. 108).

On favorise l'absorption et on la rend très-rapide en agitant le gaz avec le réactif. Quand elle est

terminée, on mesure le résidu. Si la viscosité du réactif rendait la lecture du volume difficile, il faudrait mesurer le gaz sur l'eau en observant les précautions qui ont été indiquées au dosage de l'azote (432).

Il faut cependant éviter autant que possible ces mesures sur l'eau, car elles n'atteignent jamais la précision de celles qui sont effectuées sur le mercure.

On peut d'ailleurs faire disparaître les inconvénients qui résultent de l'introduction des

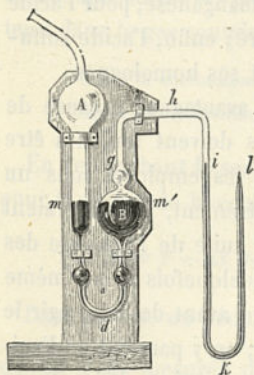


Fig. 109.

raître les inconvénients qui résultent de l'introduction des

liquides dans les tubes gradués, en logeant les réactifs à demeure dans la pipette à gaz de M. Ettling (445). La figure ci-dessus indique la forme la plus convenable qu'il convient de donner aux pipettes destinées à cet usage. Le réactif est logé dans la partie supérieure de la boule B et dans la portion *ghii'* du tube capillaire ; il est mis à l'abri de toute action extérieure par le mercure qui se trouve en *mdm'* et en *ikl*. Le gaz, après avoir été mesuré sur le mercure, est introduit par aspiration dans la pipette, puis agité avec le réactif jusqu'à ce que l'absorption soit parfaite. On le fait repasser ensuite dans le tube pour une nouvelle mesure : ce double passage a lieu sans aucune perte ni augmentation de volume (M. DÔYÈRE).

Toutefois, quelles que soient les précautions que l'on prenne, les réactifs liquides ont toujours l'inconvénient d'émettre des vapeurs dont la tension ne peut pas être déterminée avec exactitude. C'est surtout pour éviter cette cause d'erreur, dans les recherches précises, que M. Bunsen rejette entièrement les substances dissoutes, et ne fait usage que des réactifs solides, qui possèdent la qualité essentielle de pouvoir être introduits dans le tube eudiométrique, ou d'en être retirés avec facilité. La forme qu'il convient le mieux de donner à ces réactifs est celle de petites boules qu'on fixe à l'extrémité d'un fil de platine. On confectionne aisément des boules de potasse, de phosphore, de chlorure de calcium et de plusieurs autres substances. Quand on a affaire à des corps naturellement liquides, on en imprègne une balle en coke ou en papier mâché. Dans l'emploi des réactifs sous cette forme, l'extrémité libre du fil métallique, qui sert de support à la boule absorbante, ne doit jamais sortir du mercure et pénétrer dans l'atmosphère. Si l'on né-

gligeait cette précaution, une petite quantité d'air pourrait s'introduire dans le tube et altérer la composition du mélange.

453. Par l'action successive de divers réactifs, on arrive à déterminer avec précision chacun des gaz absorbables faisant partie d'un mélange donné. Voici, par exemple, la marche qu'il faudrait suivre dans l'analyse d'un mélange formé d'acide carbonique, d'oxygène, de gaz oléfiant, d'oxyde de carbone, d'hydrogène, de gaz des marais et d'azote :

a. Introduire le gaz dans le tube gradué, le dessécher avec un fragment de chlorure de calcium, s'il est humide, et mesurer exactement son volume V ;

b. Absorber l'acide carbonique par une balle de potasse, et mesurer le volume V_1 du résidu : il est clair que $V - V_1$ est le volume de l'acide carbonique ;

c. Introduire dans le gaz une balle de coke imprégnée d'un mélange d'acide sulfurique anhydre et d'acide sulfurique fumant, puis mesurer le volume V_2 quand tout le gaz oléfiant a été absorbé, et que l'acide sulfureux a été enlevé préalablement par du peroxyde de manganèse humide : $V_1 - V_2$ est le volume du gaz oléfiant ;

d. Absorber l'oxygène par le phosphore ou par l'acide pyrogallique additionné de potasse, et mesurer le volume V_3 du résidu : $V_2 - V_3$ sera le volume de l'oxygène ;

e. Introduire dans le tube une balle en papier mâché imprégnée d'une solution concentrée de protochlorure de cuivre pour absorber l'oxyde de carbone, enlever les vapeurs d'acide chlorhydrique par une balle de potasse, et

mesurer le volume V_4 du gaz restant : le volume de l'oxyde de carbone est $V_3 - V_4$.

Le résidu V_4 ne contient plus alors que l'hydrogène, le gaz des marais et l'azote, dont on détermine les proportions relatives par la combustion.

b. Combustion des mélanges gazeux.

454. On a vu plus haut (449) qu'en faisant détoner un gaz défini avec un excès d'oxygène et en déterminant, après la combustion, la contraction C, l'oxygène consommé B et l'acide carbonique produit A, on avait toutes les données nécessaires pour établir sa composition et le mode de condensation de ses éléments. On conçoit donc que si ces valeurs sont connues à l'avance, pour chaque gaz considéré isolément, elles pourront servir à calculer les proportions relatives des gaz combustibles qui font partie d'un mélange donné. Il suffira pour cela de déterminer les données A, B et C sur le mélange lui-même, en le soumettant directement à la combustion eudiométrique.

Le tableau suivant donne les valeurs A, B et C pour les divers gaz combustibles.

NOMS DES GAZ.	FORMULE des gaz sous 4 volumes	VOLUME du gaz brûlé.	CONTRACTION après la combustion C	OXYGÈNE consommé B	ACIDE carbonique produit A
Hydrogène.....	H H	4	1,5	0,5	0
Oxyde de carbone...	C ² O ²	4	0,5	0,5	1
Gaz des marais.....	C ² H ⁴	4	2	2	1
Gaz oléfiant.....	C ⁴ H ⁴	4	2	3	2
Méthyle.....	C ⁴ H ⁶	4	2,5	3,5	2
Hydruce d'éthyle...	C ⁴ H ⁶	4	2,5	3,5	2
Propylène.....	C ⁶ H ⁶	4	2,5	4,5	3
Hydruce de propyle.	C ⁶ H ⁸	4	3	5	3
Butylène.....	C ⁸ H ⁸	4	3	6	4
Ethyle.....	C ⁸ H ¹⁰	4	3,5	6,5	4
Hydruce de butyle..	C ⁸ H ¹⁰	4	3,5	6,5	4

Lorsqu'on connaît la nature des gaz combustibles qui se trouvent dans un mélange, il est facile de déterminer *indirectement* leurs proportions relatives au moyen de données numériques fournies par le tableau précédent.

Considérons d'abord le cas le plus simple, celui d'un mélange contenant deux gaz combustibles dont les volumes respectifs inconnus sont x et y . On fait détoner un volume déterminé V du mélange avec un excès d'oxygène, et, après la combustion, on mesure la contraction C , puis le volume A de l'acide carbonique. Si l'on désigne par a et a' les quantités d'acide carbonique que fournit l'unité de volume des gaz x et y pris isolément, et par c et c' les contractions correspondantes à 1 volume de chacun de ces gaz, on a :

$$ax + a'y = A$$

$$cx + c'y = C.$$

On trouvera donc les inconnues x et y en résolvant ces deux équations, après avoir mis à la place des coefficients a et a' , c et c' , les valeurs que donne le tableau pour chaque cas particulier. Quand les gaz x et y sont mélangés à un volume z d'azote, il est aisé de déterminer celui-ci, puisqu'on a nécessairement la relation :

$$x + y + z = V.$$

Comme vérification, on détermine directement le volume z de l'azote en faisant détoner le résidu avec de l'hydrogène. Cette combustion inverse est d'ailleurs utile dans tous les cas, car $1/3$ de la contraction qui se produit exprime l'excédant d'oxygène ajouté, et fait, par conséquent, connaître l'oxygène B consommé par le mélange dans la première expérience. Si l'on représente alors par b l'oxygène nécessaire

pour brûler 1 volume du gaz x , et par b' celui qu'exige 1 volume du gaz y , il vient :

$$bx + b'y = B$$

relation qui doit être satisfaite quand on y introduit les valeurs déjà trouvées de x et de y . Ces équations de condition sont précieuses pour contrôler l'exactitude des analyses, et pour vérifier si un mélange ne contient pas de gaz autres que ceux dont on a admis la présence.

EXEMPLE. — Pour montrer l'usage de ces formules, appliquons-les au mélange d'hydrogène, de gaz des marais et d'azote laissé par les réactifs absorbants dans l'analyse citée plus haut (453). Si l'on pose

$$\text{Hydrogène} = x, \text{ Gaz des marais} = y, \text{ Azote} = z,$$

et qu'on cherche dans le tableau les valeurs des coefficients :

$$\begin{array}{ll} a = 0 & c = 1,5 = \frac{2}{3} \\ a' = 1 & c' = 2 \end{array}$$

on aura :

$$\begin{array}{l|l} y = A & x = \frac{2C - 4A}{3} \\ \frac{3x}{2} + 2y = C & y = A \\ x + y + z = V & z = V - \frac{2C - A}{3} \end{array}$$

La combustion eudiométrique, fournissant trois données A , B et C , peut aussi être appliquée à l'analyse d'un mélange qui contient trois gaz combustibles x , y , z , et de l'azote u . Les équations à poser sont alors :

$$ax + a'y + a''z = A$$

$$bx + b'y + b''z = B$$

$$cx + c'y + c''z = C$$

$$x + y + z + u = V$$

Lorsqu'on a affaire à un mélange de quatre gaz combustibles, il faut nécessairement mesurer à l'état de vapeur l'eau produite par la combustion; on effectue cette détermination par le procédé déjà décrit (450). Les données A, B, C et E permettant d'établir quatre équations pour les quatre inconnues, le problème se trouve encore algébriquement déterminé. Comme vérification on peut prendre la densité D du mélange soumis à l'analyse; en désignant alors par d, d', d'', d''' , les densités respectives des gaz x, y, z et u , on a l'équation de condition

$$dx + d'y + d''z + d'''u = D.$$

Mais les densités individuelles des divers gaz n'étant, en général, que peu différentes, il convient de n'employer cette dernière relation qu'avec beaucoup de réserve.

DOSAGE ET SÉPARATION DES PRINCIPAUX GAZ.

455. Voici la manière de doser et de séparer les gaz que l'on rencontre le plus fréquemment.

1° **Azote.** — Ce gaz n'est absorbé par aucun réactif. Il se retrouve intégralement dans le résidu que laisse la combustion des gaz carbonés et hydrogénés quand on a soin d'établir un rapport convenable entre le mélange explosif et les gaz inertes (448).

2° **Oxygène.** — On dose l'oxygène à l'aide des procédés suivants :

a. On introduit une balle de phosphore dans le gaz à analyser, et l'on examine si elle s'entoure de fumées blanches d'acide phosphoreux; quand il en est ainsi, l'absorption de l'oxygène devient complète. Avant de procéder aux lectures, il faut débarrasser le gaz des vapeurs acides au moyen d'une balle de potasse. Ordinairement le phosphore s'empare facilement de l'oxygène à la température de 20 ou 25 degrés, mais il ne faut pas perdre de vue qu'on peut le chauffer jusqu'au voisinage de son point de fusion sans que l'absorption se manifeste, si le gaz est très-riche en oxygène ou renferme des hydrogènes carbonés.

b. L'acide pyrogallique dissous dans la potasse, absorbant très-rapidement l'oxygène, peut être employé avec avantage pour analyser l'air. L'action est très-prompte quand on introduit directement ce réactif dans le tube gradué, mais dans les expériences exactes il vaut mieux en imprégner une balle de coke ou du papier mâché (M. LIEBIG).

c. Le moyen le plus exact de doser l'oxygène consiste à faire détoner ce gaz avec un excès d'hydrogène; le tiers de la contraction observée représente le volume de l'oxygène. La quantité d'hydrogène à ajouter dépend de la richesse du mélange en oxygène; pour 1 volume de gaz à analyser, on met de 3 à 10 volumes au plus d'hydrogène quand on a affaire à de l'oxygène presque pur, et 2 volumes seulement si le mélange n'en contient que très-peu. Dans ce dernier cas, l'addition du gaz de la pile est ordinairement nécessaire pour rendre la combustion complète. Les analyses d'air faites par ce procédé sont susceptibles d'atteindre une précision presque absolue.

Lorsque l'oxygène est en présence de gaz combustibles, il convient toujours de le doser directement en l'absorbant,

comme il a été dit, par une solution alcaline d'acide pyrogallique.

3° Acide carbonique. — Ce gaz est complètement absorbé par la potasse solide ou en dissolution. Dans les analyses très-exactes on le dose au moyen d'une balle de potasse fixée à l'extrémité d'un fil métallique. Pour que l'absorption s'effectue promptement, il faut humecter la potasse, qui doit déjà contenir assez d'eau pour recevoir l'impression de l'ongle. Quand il y a beaucoup d'acide carbonique, il est même nécessaire de retirer la balle, de la laver à l'eau distillée et de l'introduire une seconde fois dans le tube. Finalement, on ramène le gaz à l'état de siccité parfaite au moyen d'une autre balle de potasse aussi exempte d'eau que possible, puis on procède aux lectures.

Quand on a un mélange d'acide carbonique, d'oxygène et d'azote, il faut toujours commencer par absorber l'acide carbonique au moyen de la potasse; on fait ensuite passer le résidu dans l'eudiomètre à combustion pour le faire détoner avec de l'hydrogène. On peut également traiter le mélange d'abord par la potasse, qui s'empare de l'acide carbonique, puis par l'acide pyrogallique, qui enlève l'oxygène; l'azote pur reste pour résidu.

4° Hydrogène sulfuré. — Ce gaz peut être dosé très-exactement à l'aide d'une balle de potasse. S'il est en présence d'acide carbonique, on peut l'absorber par une solution d'acétate de plomb ou de sulfate de cuivre. Cependant ce moyen de séparation laisse beaucoup à désirer et doit être rejeté dans les recherches précises. Pour arriver à un résultat exact, il faut absorber l'hydrogène sulfureux au moyen d'une balle en peroxyde de manganèse, préalablement imprégnée d'une solution sirupeuse d'acide phospho-

rique pour empêcher la condensation des autres gaz. On dessèche ensuite le résidu avec une balle d'acide phosphorique fixée à l'extrémité d'un fil de platine (M. BUNSEN).

Le procédé suivant donne également des résultats très-satisfaisants : on absorbe simultanément l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré par une balle de potasse que l'on dissout ensuite dans l'eau purgée d'air, acidulée par l'acide acétique, et chargée de quelques gouttes d'empois d'amidon. A l'aide d'une solution contenant 1 milligramme d'iode par centimètre cube, il est facile de doser l'hydrogène sulfuré qui se trouve dans la liqueur alcaline (M. BUNSEN).

5° **Acide sulfureux.** — Lorsque l'acide sulfureux n'est en présence d'aucun autre gaz acide, on l'absorbe par la potasse. On le sépare d'avec l'acide carbonique au moyen du peroxyde de manganèse et de l'acide phosphorique en opérant exactement comme pour l'hydrogène sulfuré (M. BUNSEN).

6° **Acide chlorhydrique.** — On le détermine comme les autres gaz acides à l'aide d'une balle de potasse. Le sulfate de soude cristallisé absorbe également très-bien l'acide chlorhydrique et permet de le séparer rigoureusement d'avec l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré ou l'acide carbonique. On traite ensuite le résidu gazeux par le peroxyde de manganèse et l'acide phosphorique pour déterminer l'acide sulfureux ou l'hydrogène sulfuré, puis on absorbe l'acide carbonique par la potasse caustique (M. BUNSEN).

7° **Hydrogène.** — On détermine toujours ce gaz en le faisant détoner avec un excès d'oxygène ; les deux tiers de la contraction représentent le volume de l'hydrogène. Toutes les fois que l'hydrogène est en présence de l'azote, il faut avoir égard aux proportions relatives de ces deux gaz. S'il y

a beaucoup d'hydrogène, on doit, afin d'empêcher la formation de l'acide nitrique, ajouter assez d'air atmosphérique pour que le volume du mélange détonant ne soit que le sixième de celui de l'azote. Quand, au contraire, l'hydrogène est en très-petite quantité, il est nécessaire d'ajouter du gaz de la pile pour rentrer dans les limites de la combustibilité parfaite.

Lorsque l'hydrogène est mélangé à des gaz absorbables, on commence par enlever ceux-ci par des réactifs appropriés et l'on transvase ensuite le résidu dans l'eudiomètre à combustion.

8° **Oxyde de carbone.** — Une solution concentrée de protochlorure de cuivre absorbe complètement l'oxyde de carbone. On peut l'introduire directement dans le gaz, mais il est cependant préférable d'en imprégner une balle en papier mâché. Avant de mesurer le résidu, il faut avoir soin d'enlever les vapeurs d'acide chlorhydrique par une balle de potasse. Le protochlorure de cuivre permet de séparer l'oxyde de carbone d'avec l'azote, l'hydrogène, le gaz des marais et les autres gaz combustibles. Si l'oxyde de carbone était mélangé avec de l'acide carbonique ou de l'oxygène, il faudrait commencer par absorber ces derniers gaz avant d'introduire le protochlorure de cuivre dans le tube.

Lorsque l'oxyde de carbone n'est qu'en faible quantité dans un mélange, il est plus exact de le déterminer par la combustion eudiométrique; on ajoute, s'il est nécessaire, du gaz de la pile pour rentrer dans les limites d'une combustibilité parfaite. L'oxyde de carbone se combine avec la moitié de son volume d'oxygène et donne son propre volume d'acide carbonique; après la combustion, on absorbe celui-ci par la potasse caustique.

9° **Gaz des marais.** — On détermine ce gaz en le faisant détoner avec un excès d'oxygène; 1 volume de gaz des marais consomme 2 volumes d'oxygène, donne lieu à une contraction égale à 2 volumes et produit 1 volume d'acide carbonique. Quand le gaz des marais se trouve en proportion notable en présence de l'azote, on ajoute 10 à 12 volumes d'air et 2 volumes d'oxygène à 1 volume du mélange pour éviter la formation de l'acide nitrique. Si le mélange ne contient que très-peu de gaz des marais, on doit ajouter une quantité suffisante de gaz de la pile pour rendre la combustion complète.

10° **Gaz oléfiant.** — Le bicarbure d'hydrogène est très-bien absorbé par une solution liquide, mais aussi concentrée que possible, d'acide sulfurique anhydre dans l'acide sulfurique hydraté. Pour introduire ce mélange dans le tube gradué, on en imprègne une balle de coke poreux fixée à un fil de platine. Généralement, il est difficile de reconnaître la fin de l'absorption; car, au lieu d'une diminution de volume, c'est une augmentation que l'on constate par suite de l'acide sulfureux que dégage le réactif au contact du mercure. Cependant, si la balle, après un séjour de plusieurs heures dans le tube, répand encore des fumées blanches quand on la porte à l'air, on peut être assuré que tout le gaz oléfiant a été absorbé. Avant de mesurer le résidu, il est indispensable de le débarrasser des vapeurs acides par la potasse caustique. Dans l'analyse des mélanges qui contiennent plusieurs gaz absorbables, on doit commencer par absorber l'acide sulfureux ou l'hydrogène sulfuré, puis l'acide carbonique, ensuite le gaz oléfiant, et finalement l'oxygène.

La combustion permet de déterminer le bicarbure d'hy-

drogène avec beaucoup d'exactitude. On a vu que l'unité de volume de ce gaz consomme, pour se brûler, 3 volumes d'oxygène, qu'il produit 2 volumes d'acide carbonique et donne lieu à une contraction égale à 2 volumes. Il est nécessaire d'étendre le mélange détonant de gaz oléfiant et d'oxygène d'environ 20 fois son volume d'air pour atténuer la violence de l'explosion et empêcher la rupture de l'eudiomètre.

QUATRIÈME PARTIE

[ANALYSES SPÉCIALES

456. Les méthodes de dosage et de séparation qui ont été exposées précédemment permettent de faire l'analyse complète de toute substance donnée, quelle que soit la nature de ses parties constituantes. Il nous reste à indiquer maintenant la marche particulière qu'il convient de suivre dans les cas les plus fréquents, où il s'agit de déterminer les proportions relatives d'un nombre limité de corps. Nous examinerons, sous ce rapport, les eaux minérales, les cendres des plantes et les terres arables.

I

ANALYSE DES EAUX MINÉRALES.

457. La principale difficulté de l'analyse des eaux minérales réside dans la répartition très-inégale des principes qu'elles contiennent. En effet, certaines substances ne s'y trouvent qu'en proportion si minime, qu'il faut des soins minutieux pour qu'elles n'échappent pas à l'investigation. Aussi ne doit-on avoir recours qu'aux méthodes de

séparation et de dosage les plus rigoureuses, afin d'éviter que ces substances ne soient masquées ou entraînées par celles qui prédominent.

Indépendamment des matières fixes que les eaux tiennent en dissolution, il s'y trouve aussi des gaz, qui en forment souvent le principe actif, et dont la détermination exacte est par conséquent fort importante. Les eaux gazeuses proprement dites, étant sursaturées de gaz à la faveur d'une pression considérable, en laissent échapper une partie dès qu'elles arrivent à la surface du sol. Il résulte de là, que certaines substances, que cet excès de gaz maintenait dissoutes, se séparent alors, soit à la source même, soit dans les tuyaux de conduite, sous la forme de sédiments ou de concrétions. Dans bien des cas, c'est sur ces sédiments qu'il faut rechercher le fluor, l'acide phosphorique, les oxydes de fer et de manganèse, l'arsenic, l'alumine et la strontiane, ainsi que les autres principes qui existent en quantité trop faible dans l'eau pour qu'ils puissent y être déterminés directement.

Avant de procéder à l'analyse d'une eau minérale, on doit en examiner les propriétés physiques et organoleptiques, telles que la température, l'odeur, la saveur, et prendre note des conditions géologiques ainsi que de la nature des terrains au milieu desquels jaillit la source. Il faut aussi en déterminer exactement la densité, par la méthode décrite dans la première partie (30), afin que dans tout travail ultérieur on puisse immédiatement déduire le poids de l'eau analysée d'une simple mesure de volume.

L'analyse complète des eaux minérales comprend : *a*) la détermination des gaz spontanément émis par les sources minérales, *b*) la détermination de l'ensemble des ma-

tières fixes, et *c*) la séparation et le dosage de chacun des principes tenus en dissolution. Parmi ces opérations, il en est qui ne peuvent s'effectuer qu'à la source même ; d'autres s'y préparent, et sont ensuite terminées dans le laboratoire.

a. Détermination des gaz spontanément émis par les sources minérales.

458. Les gaz émis par les eaux minérales peuvent être au nombre de quatre, savoir : l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré, l'oxygène et l'azote. Il est assez rare de les trouver tous à la fois dans la même source ; en général, l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré s'excluent réciproquement. La détermination exacte de chacun de ces gaz nécessite l'emploi d'un procédé qui permette d'opérer sur un volume très-considérable, et rigoureusement mesuré, du mélange gazeux émis par la source. Ces conditions sont satisfaites au moyen de l'appareil suivant, employé par M. Bouquet dans ses recherches sur les eaux de Vichy.

Cet appareil (fig. 410) se compose d'une grande cloche M, d'environ 20 litres de capacité, solidement fixée, par des brides en fer, sur un panneau en bois de chêne. La tubulure qui se trouve à la partie supérieure de cette cloche, est fermée par un bouchon de liège que traversent deux tubes de verre : l'un de ces tubes, *h*, se rend dans l'éprouvette G, l'autre, *a*, établit la communication avec un flacon aspirateur A qui sert de gazomètre. Ce flacon, gradué dans toute sa hauteur, a une capacité de 15 à 18 litres ; sa tubulure inférieure est fermée par un bouchon muni d'un robinet 3 ; sa tubulure supérieure porte un bouchon percé

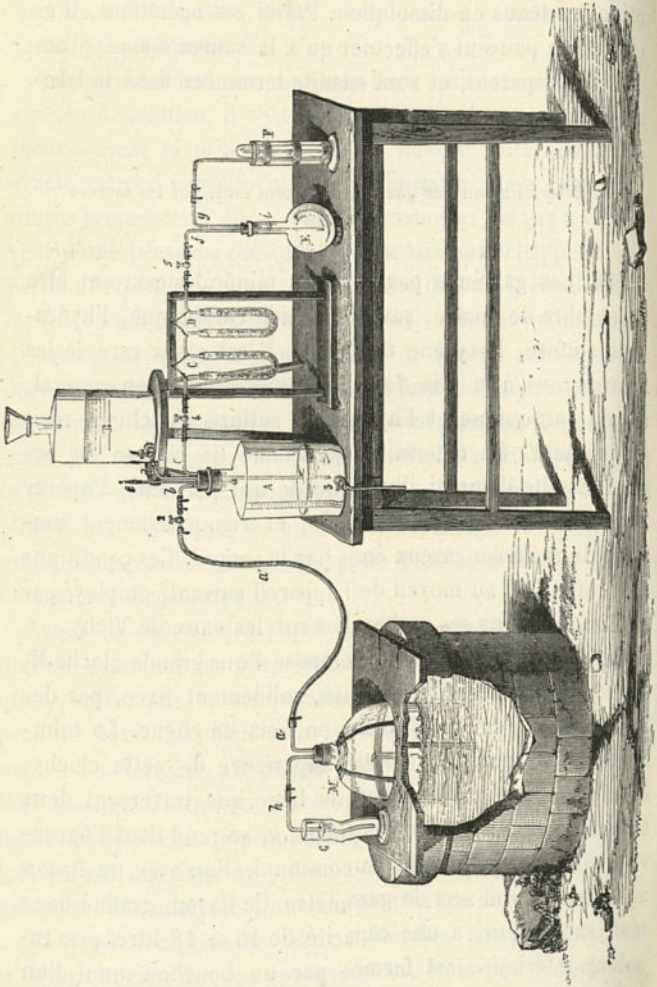


Fig. 140.

de quatre trous, dont l'un est destiné à recevoir un thermomètre *e* et les autres à établir la communication avec le reste de l'appareil. Le tube *b* se relie, au moyen d'un caoutchouc, avec la cloche M; le tube *d* communique avec un flacon à robinet B; enfin le tube *c* rattache le gazomètre à deux tubes dessiccateurs, C, D, remplis, le premier de ponce sulfurique, et le second de fragments de chlorure de calcium.

A l'appareil dessiccateur fait suite un ballon E de 2 litres de capacité, rempli jusqu'en *i* d'ammoniaque pure concentrée. Deux tubes, *f*, *g*, traversent le bouchon qui ferme le ballon : le premier plonge jusqu'à une petite distance du fond, le second est destiné à conduire dans une cloche de Gay-Lussac F, les gaz qui ne sont pas absorbés par la liqueur alcaline. Enfin, des robinets, 1, 2, 4, 5, servent à établir ou à intercepter la communication entre les diverses pièces de l'appareil.

Cette disposition, très-convenable pour le dosage de l'acide carbonique, laisse à désirer pour celui de l'hydrogène sulfuré, dont une partie serait décomposée par l'acide sulfurique que contient l'un des tubes en U. Pour se mettre à l'abri de cette cause d'erreur, il suffit de supprimer complètement l'appareil dessiccateur, qui n'a d'ailleurs qu'une utilité accessoire, et remplacer le ballon E par deux ballons semblables E, E'. (Voy. plus bas, fig. 111.) Pour rendre l'absorption plus complète, au lieu d'ammoniaque, on met dans ces ballons une solution ammoniacale de sulfate de cuivre qui absorbe également bien l'hydrogène sulfuré et l'acide carbonique.

Voici la manière de faire fonctionner l'appareil. La cloche M est d'abord disposée sur la source de façon à être en

partie plongée dans l'eau. L'éprouvette G ne contenant pas d'eau, et le tube *a'* n'étant pas relié au gazomètre, on laisse le gaz se dégager librement pendant une heure environ afin d'expulser tout l'air, puis on ferme le robinet 2, et l'on remplit d'eau l'éprouvette G. La pression qui s'établit ainsi dans l'intérieur de la cloche force bientôt le gaz à se dégager par le tube *h*. On ouvre alors le robinet 2 pour vider la cloche, on la remplit ensuite de nouveau, et, après avoir répété cinq ou six fois cette manœuvre, on peut être assuré que tout l'air a été expulsé.

Cela fait, on monte les autres pièces de l'appareil, comprises entre le tube *b* et le robinet 5, puis on remplit les flacons A et B avec l'eau minérale elle-même et l'on établit la communication entre la cloche et le gazomètre A. Il suffit alors d'ouvrir les robinets 3 et 2, les robinets 1 et 4 étant fermés, pour déterminer une aspiration qui appelle dans le flacon A le gaz que renferme la cloche. Quand le gazomètre est rempli de gaz, on ferme les robinets 2 et 3 et l'on ouvre 1 et 4; par là, le gaz est chassé par l'eau du flacon B et s'échappe en traversant l'appareil dessiccateur.

Après cette opération, qui a pour but d'expulser tout l'air des tubes en U, on monte le reste de l'appareil, on remplit de nouveau le gazomètre en opérant comme il a été dit, et l'on note la température du gaz et la hauteur du baromètre.

Pour doser actuellement l'acide carbonique du mélange gazeux, on ouvre les robinets 1, 4 et 5 de manière à déterminer, par le tube *f*, un dégagement extrêmement lent. L'ammoniaque concentrée du ballon E retient ainsi tout l'acide carbonique. S'il existe de l'oxygène et de l'azote dans le gaz émis par la source, ils se dégagent par le tube *g*

et se rendent dans la cloche F. Ces derniers gaz sont, à la vérité, mélangés avec l'air contenu dans les tubes *f*, *g*, mais, du moins, ce premier essai suffit toujours pour en constater la présence ou l'absence. Dans ce dernier cas, en effet, il n'arrive dans l'éprouvette F que le gaz provenant du tube *f*, et ce dégagement cesse bientôt, quelle que soit la quantité de gaz qui passe dans la solution ammoniacale. Lorsque le mélange gazeux contient de l'hydrogène sulfuré, celui-ci est également absorbé par l'ammoniaque, mais sa présence ne nuit en rien au dosage de l'acide carbonique.

Après avoir complètement vidé le gazomètre A, on recommence plusieurs fois la même opération, si l'acide carbonique n'existe qu'en faible quantité dans le mélange gazeux. On verse ensuite le liquide du ballon E dans un

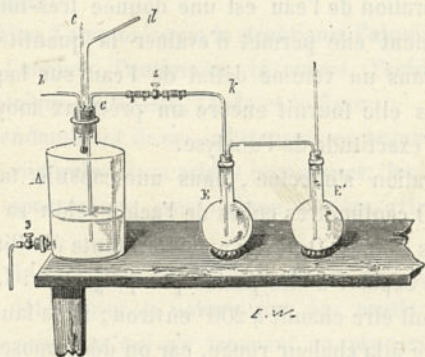


Fig. 111.

flacon contenant un excès d'une solution de chlorure de baryum, on achève de remplir ce flacon avec de l'eau distillée, on le bouche avec soin, puis on le transporte au laboratoire où l'on pèse le carbonate de baryte précipité en

prenant toutes les précautions d'usage (332). Le poids du carbonate de baryte permet de calculer le poids et le volume de l'acide carbonique fourni par le volume du gaz sur lequel on a opéré.

S'agit-il de doser l'hydrogène sulfuré, on opère exactement de la même manière en modifiant l'appareil comme le montre la figure 111. Les ballons E, E', étant remplis d'une solution ammoniacale de sulfate de cuivre, on y fait arriver très-lentement le gaz. On obtient ainsi un précipité de sulfure de cuivre dont le poids sert à calculer celui de l'hydrogène sulfuré.

b. Détermination de l'ensemble des matières fixes.

459. La détermination du poids du résidu solide laissé par l'évaporation de l'eau est une donnée très-importante. Non-seulement elle permet d'évaluer la quantité de sels contenus dans un volume défini de l'eau sur laquelle on opère, mais elle fournit encore un précieux moyen pour contrôler l'exactitude de l'analyse.

L'évaporation s'effectue, dans une capsule tarée, sur 250 ou 500 centimètres cubes de l'acide selon sa richesse en matières salines. On évite avec soin toute ébullition, afin de ne pas s'exposer à des pertes par projection. Le résidu desséché doit être chauffé à 200° environ; il ne faudrait pas le soumettre à la chaleur rouge, car on décomposerait certains carbonates et l'on volatiliserait une partie des chlorures. Quand l'eau contient du chlorure de magnésium, ce sel se transforme partiellement pendant l'évaporation en acide chlorhydrique et en magnésie; on prévient cette cause d'erreur, en ajoutant, dans ce cas, un poids déterminé de

carbonate de soude fondu que l'on défalque ensuite du poids du résidu.

c. Séparation et dosage des principes tenus en dissolution.

460. Parmi les nombreux principes que peuvent contenir les eaux minérales, il en est qui prédominent toujours et que l'on rencontre bien plus fréquemment que d'autres, à savoir :

La potasse, la soude, la chaux, la magnésie, l'oxyde de fer ;

Les acides sulfurique, phosphorique, silicique, carbonique, sulfhydrique, et le chlore.

Les substances qui concourent, plus rarement et dans une plus faible proportion, à la minéralisation des eaux, sont surtout :

La lithine, l'ammoniaque, la strontiane, l'alumine, le manganèse, l'arsenic, l'antimoine, le cuivre, l'acide nitrique, l'acide borique, le brome, l'iode et le fluor.

Indépendamment de ces substances, on trouve aussi dans les eaux minérales deux acides organiques, les acides crénique et apocrénique, ainsi qu'une matière extractive particulière.

Avant de procéder à l'analyse d'une eau minérale, il faut en déterminer la nature par des essais qualitatifs. Tous les principes qui s'y trouvent en proportion notable doivent être séparés et dosés isolément, dans une opération distincte, exécutée pour chacun d'eux sur un nouveau volume d'eau. Quant aux substances qui n'y existent qu'en très-faible quantité, on les recherche et on les détermine, soit sur les résidus d'évaporation de plusieurs litres

d'eau, soit sur les sédiments que ces eaux abandonnent spontanément.

461. Voici l'indication des procédés à employer pour séparer et doser chacun des principes que l'on rencontre le plus habituellement dans les eaux minérales.

1° **Acide carbonique.** — Le dosage de l'acide carbonique doit, autant que possible, être préparé à la source même, pour éviter la perte d'une portion de l'acide libre que pourrait occasionner le transport de l'eau. On mesure exactement un litre de l'eau à analyser, et on le verse aussitôt dans un flacon contenant un excès d'une solution ammoniacale de chlorure de baryum. On remplit ensuite entièrement le flacon avec de l'eau distillée, on le bouche avec soin, puis on le transporte au laboratoire pour recueillir et doser le précipité de carbonate de baryte en le soumettant au traitement déjà décrit (333). On déduit le poids de l'acide carbonique de celui du carbonate de baryte.

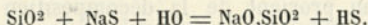
Lorsque l'eau à analyser renferme du carbonate de chaux, ce sel se précipitant en même temps que le carbonate de baryte, on obtient un résultat trop faible, puisque la chaux a un équivalent moins élevé que la baryte. Il faut alors remplacer le chlorure de baryum par du chlorure de calcium et laver le précipité jusqu'à ce qu'il soit complètement débarrassé de sulfate de chaux.

La présence de l'acide phosphorique occasionne aussi une erreur, mais elle est en sens inverse de la précédente : en effet cet acide se précipite en même temps que l'acide carbonique, et tend à donner un résultat trop fort. Il arrive souvent que l'acide phosphorique existe en quantité si faible, que l'erreur qui en résulte peut être négligée.

Quand il n'en est pas ainsi, on le dose directement et l'on en tient compte.

2° Hydrogène sulfuré. — Ce gaz se trouve dans les eaux minérales, soit à l'état libre et en simple dissolution, soit en combinaison avec les alcalis. Dans ce dernier cas, l'eau présente une réaction alcaline.

On dose, en général, simultanément le soufre de l'hydrogène sulfuré et celui des sulfures alcalins, en le précipitant à l'état de sulfure d'arsenic, ou en le déterminant par le procédé de Dupasquier; la manière d'opérer a été décrite précédemment (344, 1° et 2°). On doit, autant que possible, préparer ou effectuer ce dosage à la source même pour prévenir les altérations dont les eaux sont susceptibles. Ainsi, l'oxygène de l'air transforme les monosulfures en polysulfures et en hyposulfites, et même, dans certaines circonstances, en sulfites et en sulfates (M. DUMAS). La silice contenue dans les eaux exerce également une action décomposante sur les sulfures alcalins :



Il se forme un silicate alcalin, et l'hydrogène sulfuré devenu libre se dégage (M. AUBERGIER).

Le sulfhydromètre de Dupasquier est fort commode et d'un excellent usage quand l'eau ne contient que de l'hydrogène sulfuré ou des monosulfures; mais, dans certains cas, il peut occasionner de graves erreurs contre lesquelles il faut toujours se tenir en garde. L'action de l'iode sur les hyposulfites et sur les polysulfures diffère, en effet, de celle qu'il exerce sur les monosulfures; avec les polysulfures, par exemple, il réagit comme suit :



c'est-à-dire qu'un équivalent d'iode déplace 2 équivalents de soufre et n'en accuse qu'un seul (M. FILHOL).

Les carbonates et les silicates alcalins, absorbant de l'iode, concourent également à rendre fautive les indications du sulfhydromètre. On prévient cette cause d'erreur en ajoutant préalablement à l'eau un excès de chlorure de baryum; le carbonate et le silicate de baryte qui se forment, par là, n'absorbent pas une quantité d'iode appréciable.

Quand l'eau soumise à l'analyse ne contient pas de polysulfure, on dose très-exactement le soufre à l'aide du procédé suivant. Après avoir déterminé l'acide sulfurique contenu dans l'eau, on agite un volume exactement mesuré de cette eau avec un excès de sulfate de plomb. Par là, il se forme du sulfure de plomb et un sulfate alcalin; la réaction complète n'exige que quelques minutes. Si l'on dose ensuite l'acide sulfurique total que contient la liqueur filtrée, il suffira d'en déduire l'acide normal pour connaître celui qui provient de la décomposition des sulfures (M. FILHOL).

Si les sulfures sont en présence de sulfates et d'hyposulfites alcalins, on détermine les proportions relatives de tous ces composés en traitant successivement l'eau par le carbonate de cadmium et par le nitrate d'argent, d'après la méthode qui a été décrite dans la deuxième partie (382).

3° Ammoniaque. — On dose cette base dans toutes les eaux naturelles par la méthode, déjà décrite, de M. Bous-singault (252, 2°).

4° Carbonate de protoxyde de fer et de manganèse, de chaux et de magnésic. — Ces corps, n'étant maintenus en dissolution qu'à la faveur de l'acide carbonique libre,

se précipitent complètement quand on fait bouillir l'eau à analyser pendant plusieurs heures. On recueille le précipité sur le filtre et on l'analyse par les procédés ordinaires (238, 241, 225). Durant l'ébullition il faut avoir soin d'ajouter de l'eau à mesure qu'elle s'évapore pour empêcher la précipitation du sulfate de chaux. Il est à remarquer qu'en présence des carbonates alcalins, l'ébullition ne précipite pas toute la magnésie; une partie de cette base se transformant en carbonate double de soude et de magnésie qui est soluble. On précipite alors cette base sous la forme de phosphate ammoniaco-magnésien. (Voy. plus bas.)

5° **Silice.** — Pour découvrir la silice, il faut évaporer à sec un volume d'eau assez considérable, reprendre par l'acide chlorhydrique, évaporer de nouveau et calciner légèrement le résidu. On traite alors la magnésie par l'eau, qui dissout tout, excepté la silice, qu'on détermine comme à l'ordinaire (337). Dans cette détermination de la silice, on a surtout à se tenir en garde contre la présence du sulfate de chaux.

6° **Acide borique.** — Le plus grand nombre des eaux minérales paraissent contenir des traces d'acide borique que l'on peut mettre en évidence de la manière suivante. Après qu'on a ajouté à l'eau du carbonate de soude, on la réduit par l'évaporation à $\frac{1}{20}$ de son volume, et l'on sursature le résidu par l'acide chlorhydrique. Un papier de curcuma, étant plongé dans cette liqueur, brunit par la dessiccation, quand l'eau soumise à l'expérience contient de l'acide borique. Toutefois la proportion de cet acide est si minime, qu'on ne peut pas, malgré la sensibilité du réactif, être assuré de son existence; il convient donc de subordonner l'exactitude du résultat à celle de la réaction.

7° **Chlore.** — On précipite le chlore par le nitrate d'argent, après avoir acidifié l'eau par l'acide nitrique (346, 1°).

8° **Iode et Brome.** — Ces deux corps n'existent qu'en proportion extrêmement faible dans les eaux minérales, où leur présence est toujours difficile à constater. On doit particulièrement les rechercher dans les résidus provenant de l'évaporation d'une grande quantité d'eau, par les méthodes qui ont été décrites dans la deuxième partie (351, 355 et 363).

9° **Acide sulfurique.** — Cet acide se dose toujours à l'état de sulfate de baryte par le procédé ordinaire (386, 1°).

10° **Potasse et soude.** — Pour doser ces deux bases, on les transforme d'abord en chlorures. Dans ce but, on réduit l'eau à la moitié de son volume, puis on y ajoute, sans la filtrer, de l'eau de baryte en léger excès qui précipite l'acide sulfurique. Après le refroidissement on la mélange avec du carbonate d'ammoniaque pour précipiter la chaux et l'excédant de baryte. La liqueur est ensuite filtrée, saturée par l'acide chlorhydrique, et évaporée à siccité. Le résidu est un mélange de chlorures de potassium, de sodium et de magnésium, qu'on analyse d'après les procédés déjà décrits (273).

11° **Carbonates alcalins.** — Il est important de déterminer la quantité de carbonates alcalins que contiennent beaucoup d'eaux minérales. On y parvient par une méthode indirecte, qui consiste à rechercher la proportion d'acide carbonique combinée aux alcalis dans les carbonates neutres. A cet effet, on maintient l'eau en ébullition pendant plusieurs heures, afin de précipiter les carbonates terreux dissous à l'état de bicarbonates, puis on filtre la liqueur et on la partage en deux parties égales. Dans l'une, préala-

blement acidifiée par l'acide nitrique, on dose directement les chlorures en les précipitant par le nitrate d'argent. A l'autre, on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique et on l'évapore à siccité; on calcine le résidu au rouge naissant, on le reprend par l'eau, et l'on précipite la solution par le nitrate d'argent. Cette deuxième opération fournit nécessairement un poids de chlorure d'argent plus considérable que la première, puisque tous les carbonates ont été transformés en chlorures. Il est aisé de déduire de la différence obtenue la quantité de carbonates alcalins que contenait l'eau soumise à l'analyse.

12° **Chaux.** — Après avoir séparé par une ébullition prolongée le carbonate de fer et les carbonates terreux dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique (4°), on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque à la liqueur filtrée et l'on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque (216, 3°). Le précipité qui s'est formé par l'ébullition contient une partie de la chaux, que l'on dose comme il a été dit précédemment et dont on tient compte.

13° **Magnésie.** — Cette base est à rechercher dans la liqueur d'où l'on a précipité la chaux. Il faut réduire le liquide à un petit volume, y ajouter de l'ammoniaque, puis du phosphate de soude, et recueillir le phosphate ammoniacomagnésien avec les précautions d'usage (222, 2°).

14° **Lithine.** — Comme il n'existe jamais que des traces de lithine dans certaines eaux minérales, la détermination en est toujours fort délicate. Le mieux est de recourir aux eaux mères afin d'opérer sur une plus grande quantité de matière. On procède d'abord comme pour le dosage de la potasse et de la soude (10°) : la liqueur étant débarrassée des précipités produits par la baryte et par le carbo-

nate d'ammoniaque, on la mélange avec du phosphate de soude et on l'évapore à siccité. Le résidu est repris par une petite quantité d'eau froide qui ne dissout pas le phosphate double de soude et de lithine. Après avoir déterminé le poids de ce phosphate double, il est indispensable d'en faire une analyse spéciale, car sa composition n'est pas constante. Dans ce but, on en élimine d'abord l'acide phosphorique, puis on transforme les bases en chlorures qu'on traite, après dessiccation, par l'alcool absolu. On ne dissout par là que le chlorure de lithium.

15° **Strontiane.** — Cette base ne se rencontre que rarement et en très-faible quantité dans les eaux minérales; on doit la rechercher dans les concrétions par les procédés ordinaires (219).

16° **Acide phosphorique.** — Il n'existe qu'en très-minime quantité dans les eaux minérales, mais se trouve en proportion un peu plus considérable dans leurs sédiments. Pour le rechercher dans l'eau elle-même, on commence par réduire celle-ci à un petit volume, puis on y ajoute de l'ammoniaque. Après avoir recueilli ce précipité, on le redissout dans l'acide nitrique et l'on recherche l'acide phosphorique dans la solution à l'aide du molybdate d'ammoniaque, ou du nitrate acide de bismuth.

17° **Arsenic.** — L'arsenic peut se rencontrer, soit dans l'eau, soit dans les sédiments, à l'état d'arséniate de chaux ou de fer. On le recherche au moyen de l'appareil de Marsh, après la carbonisation des matières organiques par l'acide sulfurique (*Anal. qual.*, 2^e édit., p. 547 et suiv.). Il faut avoir soin d'opérer sur le résidu provenant de l'évaporation d'une grande quantité d'eau, l'arsenic n'y existant jamais qu'en proportion extrêmement faible.

18° **Antimoine et cuivre.** — Ils ne se trouvent que très-rarement dans les concrétions; quand ils y existent, il est facile de les déceler au moyen de l'hydrogène sulfuré.

19° **Fluor.** — Le fluor se rencontre quelquefois dans les sédiments à l'état de fluorure de calcium. Il en existe également des traces dans certaines eaux, et il se trouve alors dans le précipité produit par l'ammoniaque pour la recherche de l'acide phosphorique. On l'y découvre en traitant, dans un creuset de platine, une portion de ce précipité par l'acide sulfurique pur, et en examinant si les vapeurs qui se dégagent corrodent le verre (*An. qual.*, 148). Comme le verre peut être corrodé par des vapeurs acides qui ne contiennent pas d'acide fluorhydrique, il vaut mieux le remplacer par une lame de quartz (M. NICKLÈS).

20° **Alumine.** — Quand il existe de l'alumine dans une eau minérale, on la trouve dans le même précipité que le fluor. Le chalumeau permet de la reconnaître, après qu'on l'a séparée du fer et des autres corps par les méthodes ordinaires (*Anal. qual.*, 106).

21° **Substances organiques.** — Berzelius a signalé dans beaucoup d'eaux minérales la présence des acides *crénique* et *apocrénique* qui s'y trouvent combinés aux alcalis. On les rencontre également, unis à l'oxyde de fer, dans les sédiments que ces eaux déposent spontanément. Pour les déterminer, on ajoute à l'eau un excès d'acide acétique, puis de l'acétate de cuivre aussi longtemps qu'il se produit un précipité brun floconneux. On ne précipite ainsi que l'apocrénate de cuivre, qu'on sépare par le filtre et qu'on lave avec très-peu d'eau. A la liqueur filtrée, on ajoute ensuite un léger excès de carbonate d'ammoniaque et l'on abandonne le tout dans un endroit chaud. Le précipité qui

se forme est du crénate de cuivre, qu'il faut laver avec soin. Chacun de ces précipités est mis en suspension dans l'eau et traité par l'hydrogène sulfuré. Quand le sulfure de cuivre s'est bien rassemblé, on le sépare par le filtre, puis on évapore la liqueur dans le vide et l'on pèse le résidu.

La plupart des eaux minérales contiennent aussi des substances organiques particulières, dites matières extractives. Elles se manifestent par la coloration brune ou grise que prennent, quand on les calcine, les résidus de l'évaporation. Lorsque ces substances se trouvent en quantité notable, on les détermine comme il suit : on évapore l'eau à siccité, en présence de carbonate de soude, et l'on pèse le résidu après qu'on l'a entièrement desséché à 150 degrés. On le chauffe ensuite au rouge naissant jusqu'à ce qu'il soit devenu parfaitement blanc, et on le pèse de nouveau. La différence des deux pesées donne le poids des matières organiques.

II

ANALYSE DES CENDRES.

462. Les procédés d'incinération auxquels on a recours pour préparer les cendres destinées aux analyses ont été décrits dans le premier volume de cet ouvrage (*Anal. qual.*, 278). Nous ajouterons seulement que si les cendres contiennent des carbonates de chaux et de magnésie, il est indispensable de restituer à ces bases l'acide carbonique qu'elles perdent toujours pendant l'incinération. Pour atteindre ce but, on mouille ces cendres avec une solution sa-

turée de carbonate d'ammoniaque ; puis, après les avoir deséchées lentement, on les chauffe au rouge naissant au moyen d'une petite lampe à alcool, donnant une température insuffisante pour décomposer le carbonate de chaux. On répète cette opération plusieurs fois, jusqu'à ce que le poids des cendres n'augmente plus, au moins d'une manière notable. C'est alors seulement qu'on doit procéder à leur pesée définitive.

Les substances minérales à rechercher ou à doser dans les cendres sont assez nombreuses : elles contiennent, ou peuvent contenir, de l'acide carbonique, de la silice, du charbon, de l'acide phosphorique, de l'acide sulfurique, du chlore, de la chaux, de la magnésie, de l'alumine, de l'oxyde de fer, de la potasse, enfin de la soude.

Voici la marche qu'il convient de suivre pour déterminer successivement chacun de ces corps (1).

1° Acide carbonique. — On traite, dans l'appareil décrit page 422 (fig. 73), 1 à 2 grammes de cendres par l'acide chlorhydrique. Seulement, il faut avoir soin de mettre dans la première moitié du tube dessiccateur C du borax fondu pour retenir les vapeurs d'acide chlorhydrique, et dans la deuxième du chlorure de calcium pour dessécher l'acide carbonique. On conduit d'ailleurs l'opération avec les précautions déjà indiquées (334, 2°). La perte de poids de l'appareil donne la proportion d'acide carbonique contenue dans les cendres.

2° Charbon et Silice. — La solution chlorhydrique provenant de l'opération précédente est évaporée à sic-

(1) Nous décrivons ici la méthode adoptée par M. PÉLIGOT, dans ses *Études sur les vers à soie*.

cité, à deux reprises, dans une capsule de porcelaine. Une partie du résidu insoluble dans l'eau acidulée est recueillie sur un filtre, puis pesée après en avoir été séparée et bien desséchée. On la calcine ensuite au contact de l'air jusqu'à ce que le résidu soit tout à fait blanc, on laisse refroidir et l'on pèse de nouveau. La perte fait connaître la proportion du charbon mélangé avec la silice; l'incinération du filtre donne le restant de ces deux substances.

3° Phosphate de fer. — A la liqueur, dont on a séparé par filtration la silice et le charbon, on ajoute un léger excès d'ammoniaque, puis de l'acide acétique. Les phosphates terreux, d'abord précipités, se redissolvent sous l'influence de cet acide; le phosphate de sesquioxyde de fer reste seul indissous. On le recueille sur un filtre et on le calcine. Il contient tout le fer des cendres, qui n'en renferment que très-peu, et une petite portion seulement de l'acide phosphorique.

4° Chaux. — De cette dernière liqueur filtrée on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. On pèse cette base sous forme de sulfate ou de carbonate (216, 3°), ou bien encore à l'état de chaux vive, qu'on obtient facilement en soumettant l'oxalate de chaux à la haute température du fourneau à moufle.

5° Magnésic et acide phosphorique. — On ajoute un grand excès d'ammoniaque à la liqueur froide et, au besoin, rapprochée par concentration, dont on a séparé l'oxalate de chaux. On obtient ainsi un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien; qui doit être calciné et pesé sous forme de pyrophosphate de magnésic (222, 2°). Ce mode de dosage exige que l'acide phospho-

rique préexiste dans les cendres à l'état de phosphate tribasique; s'il en était autrement, il faudrait calciner celles-ci avec un excès de carbonate de soude. (Voyez ce qui a été dit sur ce sujet dans la deuxième partie, 293, page 412.)

Le poids du pyrophosphate de magnésie donne tantôt toute la magnésie contenue dans les cendres et une partie seulement de l'acide phosphorique, tantôt tout l'acide phosphorique et une partie de la magnésie. Il faut donc rechercher préalablement, par une analyse qualitative, lequel de ces deux cas se trouve réalisé. Dans le premier, on achève la précipitation de l'acide phosphorique en ajoutant du sulfate de magnésie ammoniacal à la liqueur dont on a déjà séparé le sulfate ammoniaco-magnésien; dans le second on termine la précipitation de la magnésie à l'aide du phosphate de soude.

6° **Alumine.** — En suivant la marche qui vient d'être indiquée, l'alumine est précipitée avec le phosphate ammoniaco-magnésien, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la liqueur dont on a séparé l'oxalate de chaux. Dans ce cas, le pyrophosphate de magnésie et l'alumine, résultant de la calcination de ce précipité, doivent être chauffés au rouge avec du carbonate de soude. Le résidu repris par l'eau abandonne l'alumine, devenue soluble à la faveur de l'alcali. On neutralise la liqueur par l'acide acétique et on précipite l'alumine par le sulfhydrate d'ammoniaque. L'alumine existe en si faible quantité, dans la plupart des cendres, qu'on peut en général se dispenser de la doser; elle se trouve toutefois en proportion très-notable dans la cendre des lycopodiacées.

7° **Acide sulfurique et chlore.** — On pèse 1 à 2 grammes

de cendres qu'on met en contact avec de l'eau dans laquelle on a fait dissoudre un poids à peu près égal de carbonate de soude pur, provenant de la calcination de l'acétate de soude cristallisé; on évapore à sec et l'on reprend le résidu par l'eau. Le produit insoluble renferme la totalité des composés terreux, tandis que la portion dissoute contient les sels alcalins, et, en outre, le chlore et l'acide sulfurique. On divise cette solution, préalablement filtrée, en deux parties égales *a* et *b*.

Dans la portion *a*, préalablement acidulée par l'acide nitrique, on précipite d'abord l'acide sulfurique par le nitrate de baryte, puis le chlore par le nitrate d'argent.

8° **Potasse.** — Pour doser la potasse, on évapore à siccité et en présence d'un excès d'acide chlorhydrique la portion *b* de la solution préparée dans l'opération précédente. La silice étant séparée, on ajoute à la liqueur filtrée du chlorure de platine, on évapore de nouveau à sec au bain-marie, et l'on détermine le poids du chloroplatinate de potasse qui s'est formé, en soumettant le résidu au traitement déjà décrit (246, 4°).

9° **Soude.** — La recherche de cette base, qui reste seule à déterminer, consiste à traiter les cendres d'abord par l'acide chlorhydrique pour séparer la silice comme à l'ordinaire. On précipite alors de la solution filtrée la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, la magnésie par l'ammoniaque, et au besoin par le phosphate d'ammoniaque. La liqueur dont on a séparé ces bases est évaporée à sec; le résidu calciné étant dissous dans l'eau, on en précipite la potasse par le chlorure de platine, et l'on sépare, au moyen de l'alcool, le chlorure double de potassium et de platine. Enfin, on traite la solution par le sulfhydrate d'ammoniaque pur.

pour en éliminer l'excédant de platine, et on l'évapore encore à siccité; le produit qu'on obtient finalement en reprenant le résidu par l'eau contient la soude qu'il faut chercher à faire cristalliser à l'état de sulfate et doser sous cette forme.

463. Les procédés décrits ci-dessus reposent essentiellement sur l'emploi de réactifs volatils à base d'ammoniaque. Il est donc indispensable de s'assurer de la pureté de ces réactifs avant d'en faire usage. L'oxalate d'ammoniaque notamment, qu'on vend comme pur chez les fabricants de produits chimiques, laisse toujours par l'incinération un résidu alcalin et terreux appréciable. Pour le purifier, il faut le faire cristalliser un très-grand nombre de fois; le produit exempt de corps fixes se trouve alors dans la partie qui cristallise la dernière. Mais le meilleur moyen d'obtenir ce sel dans un état de pureté absolue consiste à le préparer en décomposant l'éther oxalique par l'ammoniaque (M. PÉLIGOT).

III

ANALYSE DES TERRES ARABLES.

464. L'analyse des terres se compose d'opérations mécaniques ayant pour but d'établir la constitution physique et minéralogique du sol, et de recherches chimiques par lesquelles on détermine les différents principes qui peuvent influer sur sa fertilité.

Pour soumettre un sol à ce double examen, il faut d'a-

bord composer un échantillon moyen avec des terres prises, dans plusieurs endroits, à une profondeur de 25 à 30 centimètres; on le dessèche à 100 degrés pour lui enlever toute l'eau hygroscopique et l'amener à un état de siccité convenable, puis on en sépare à la main les graviers ou cailloux qui dépassent la grosseur d'une noisette.

A. — SÉPARATIONS MÉCANIQUES.

465. Dans l'examen d'une terre, on doit particulièrement s'attacher à déterminer les proportions relatives du sable, de l'argile et de l'humus ou terreau qui la composent. Ce résultat peut être atteint par le tamisage et par un simple lavage à l'eau.

1° **Tamisage.** — On passe la terre, devenue friable par la dessiccation, à travers un tamis de crin pour la débarrasser des fragments de paille et de racines qu'elle contient presque toujours. On obtient en même temps le gravier fin qu'elle peut renfermer.

2° **Lévigation.** — On met 250 grammes de la terre tamisée dans un ballon, on y ajoute 1 litre d'eau distillée chaude, on agite fortement, et, après un repos d'une ou deux minutes, on décante la liqueur trouble dans un grand vase à précipités. En répétant plusieurs fois ce lavage, jusqu'à ce que le liquide décanté soit parfaitement limpide, on parvient à entraîner toute l'argile et les parties ténues, tandis que les matières sablonneuses plus denses restent pour résidu. Au moyen de la fiole à jet, on fait passer ce sable dans une capsule tarée, et on en prend le poids après dessiccation complète à 100 degrés. On recueille

sur un filtre l'argile et les autres matières que l'eau tient en suspension, on la dessèche également à 100 degrés, et on la pèse ensuite. Le liquide filtré doit être conservé pour la détermination des matières dissoutes. On examine ensuite séparément le résidu sablonneux *a*, les matières argileuses *b* et les substances dissoutes *c*.

a. Examen des matières sablonneuses. — Le sable peut être siliceux ou calcaire. Pour en déterminer la nature, on le traite par l'acide nitrique dilué; une effervescence dénote la présence des carbonates. Dans ce cas, on laisse s'épuiser l'action de l'acide, on lave bien le résidu siliceux, on le dessèche de nouveau, et on le pèse. La différence indique la proportion de sable calcaire; on peut rechercher par les réactifs si la liqueur acide ne contient que la chaux ou un mélange de cette base et de magnésie.

b. Examen des matières argileuses. — Dans ces matières, l'argile pure est généralement associée à du sable fin, à du calcaire très-divisé et aux parties les plus ténues de l'humus. Avec un peu d'habitude on parvient à se faire une idée assez exacte de la nature de ces sortes de mélanges par l'impression qu'ils exercent au toucher. On sait que l'argile pure est très-onctueuse et happe fortement à la langue; la présence des matières étrangères tend à lui faire perdre ces caractères. Elle devient de plus en plus rugueuse à mesure que la proportion de sable augmente. On constate aisément la présence ou l'absence du calcaire dans ces matières argileuses, en examinant si elles font effervescence au contact de l'acide nitrique dilué. Pour déterminer approximativement la proportion d'humus qu'elles contiennent, on les calcine au rouge, au contact de l'air, jusqu'à incinération complète des substances organiques, et on pèse le résidu

après le refroidissement. La perte de poids représente l'humus et l'eau abandonnée par l'argile (1).

c. Examen des matières dissoutes. — On évapore le liquide filtré, qui est ordinairement coloré en jaune. Comme son volume est assez considérable, on le concentre d'abord dans une capsule de porcelaine, puis on recueille l'extrait dans une petite capsule de platine, on le dessèche complètement au bain-marie, et on le pèse. Cet extrait se compose de substances minérales et de matières organiques; on le calcine au contact de l'air jusqu'à ce qu'il soit tout à fait blanc, et on le pèse de nouveau. La différence entre les deux pesées est due à la destruction des matières organiques, des sels ammoniacaux et des nitrates que renferme l'extrait. La plupart des substances qui forment le résidu minéral étant insolubles, il faut en conclure que ce n'est qu'à la faveur des matières organiques qu'elles ont pu se dissoudre dans l'eau qui a servi à traiter la terre.

Pour compléter les renseignements fournis par ces diverses opérations, on étudie les propriétés les plus importantes des terres, telles que leur consistance, leur pouvoir hygroscopique, leur aptitude à se dessécher et le retrait qu'elles éprouvent par la dessiccation (2).

B. -- DÉTERMINATIONS CHIMIQUES.

466. La marche qu'il convient de suivre pour déterminer, à un moment donné, la composition exacte et le degré de

(1) L'argile pure est un hydrosilicate d'alumine qui renferme, en moyenne, sur 100 parties, 50 à 60 de silice, 25 à 30 d'alumine, 10 à 12 d'eau, et ordinairement une petite quantité de chaux, de magnésium ou d'oxyde de fer. Elle n'abandonne son eau qu'à la chaleur rouge.

(2) Voy. BOUSSINGAULT, *Économie rurale*, 2^e édit., I, 697.

fertilité d'un sol cultivable, consiste à rechercher directement, sur la terre elle-même, quelques principes, tels que l'acide nitrique, l'ammoniaque et les matières organiques. On analyse ensuite séparément les substances solubles dans l'eau, puis celles qui sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides faibles, et en dernier lieu les substances à la fois insolubles dans l'eau et dans les acides dilués.

a. Déterminations effectuées sur l'ensemble de la terre.

467. La terre destinée à l'analyse étant tamisée et bien desséchée à 100 degrés, on en prend plusieurs portions sur lesquelles on effectue séparément les déterminations suivantes.

1° **Perte au feu.** — On pèse, suivant les cas, de 10 à 100 grammes de terre, qu'on chauffe au rouge, dans une capsule de platine, jusqu'à incinération complète des matières organiques. On humecte ensuite le résidu avec une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque; on le chauffe de nouveau pour éliminer l'excédant du sel ajouté, et on en prend le poids après le refroidissement. La perte représente la somme des principes volatils ou décomposables par la chaleur, tels que l'eau, les sels ammoniacaux, l'acide nitrique et les matières organiques.

2° **Matières organiques.** — Ce dosage présente des difficultés et laisse toujours beaucoup à désirer. La perte au feu ne peut indiquer qu'approximativement la proportion des matières organiques, puisque la chaleur dégage en même temps d'autres substances contenues dans la terre.

On arrive à une détermination plus satisfaisante en opérant comme il suit :

On traite 10 à 100 grammes de terre par une solution de carbonate de soude à une température voisine de l'ébullition. On laisse digérer pendant une heure ou deux, puis on filtre, et on sature le liquide filtré par l'acide chlorhydrique. Il se produit ainsi un précipité brun floconneux d'acide ulmique (ou humique) que l'on recueille et dont on détermine le poids après dessiccation à 100 degrés. On traite ensuite, dans les mêmes circonstances, un poids égal de terre par une lessive de potasse caustique. Par là, on dissout non-seulement l'acide humique, mais on transforme aussi en cet acide l'humine que contient la terre. L'excédant de poids du précipité que produit dans ce cas l'acide chlorhydrique, sur celui obtenu dans la première opération, indique la proportion de l'humine.

Il convient cependant de remarquer que l'acide chlorhydrique ne précipite qu'incomplètement les matières organiques dissoutes par les alcalis caustiques ou carbonatés. La seule manière d'évaluer rigoureusement la proportion des matières organiques, consiste à en déterminer le carbone et l'azote par les procédés de l'analyse élémentaire. (Voy. troisième partie.)

3° Ammoniaque. — On dose très-exactement l'ammoniaque contenue dans les terres à l'aide du procédé, déjà décrit, de M. Boussingault (252, 1°).

4° Acide nitrique. — Le dosage de l'acide nitrique en présence des matières organiques étant très-difficile, on se contente, en général, de rechercher les nitrates par des essais qualitatifs (1). Dans ce but, on épuise environ 100

(1) Nous regrettons de ne pouvoir décrire ici les procédés très-ingé-

grammes de terre par l'eau bouillante, on évapore à sec le liquide filtré, et l'on soumet l'extrait obtenu au traitement indiqué dans le premier volume de cet ouvrage (*Anal. qual.*, 2^e édit., 416, page 499).

b. Détermination des substances solubles dans l'eau.

468. Les substances solubles que contient une terre doivent être déterminées avec soin ; elles servent, en effet, directement à l'alimentation des végétaux, et ont par conséquent une grande influence sur la fertilité du sol. Voici comment on procède à cette analyse : on traite à chaud 1 ou 2 kilogrammes de la terre par l'eau distillée ; après une digestion suffisamment prolongée, on sépare le liquide par le filtre et l'on épuise le résidu par l'eau bouillante.

La liqueur filtrée, réunie à l'eau de lavage, est ramenée, par l'évaporation, à son volume primitif ; s'il se dépose du plâtre, on le recueille sur un filtre, on le dessèche et on le pèse. On effectue ensuite chacune des déterminations indiquées ci-après sur un volume défini de la solution.

1^o Poids total des substances dissoutes. — On mesure exactement la moitié de la solution primitive, on l'évapore à siccité dans une capsule de platine tarée, et, après l'incinération des matières organiques, on pèse le résidu.

2^o Silice. — On reprend le résidu de l'opération précédente par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, puis

nieux à l'aide desquels M. Schlœsing et M. G. Ville parviennent à doser, avec beaucoup d'exactitude, l'acide nitrique en présence des matières organiques.

on traite de nouveau par le même acide concentré, on ajoute de l'eau et l'on recueille la silice devenue insoluble (337).

3° Fer, Manganèse, Alumine, Chaux et Magnésie. —

On détermine chacun de ces corps, dans le liquide filtré dont on a séparé la silice, en opérant comme il a été dit plus haut pour l'analyse des cendres (462).

4° Chlore. — On acidule $\frac{1}{10}$ de la solution primitive par l'acide nitrique, et l'on en précipite le chlore par le nitrate d'argent (346, 1°).

5° Acide sulfurique. — On mesure également $\frac{1}{10}$ de la solution primitive, on y ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique, puis du chlorure de baryum pour précipiter l'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryte (287, 1°).

6° Acide phosphorique. — On évapore à siccité un autre $\frac{1}{10}$ de la liqueur primitive; on verse sur le résidu de l'alcool aiguisé de quelques gouttes d'acide nitrique, puis on sépare ce liquide par le filtre et l'on y ajoute un léger excès d'acétate de plomb. Si les phosphates font partie des matières dissoutes, on obtient un précipité de phosphate de plomb dont on détermine le poids. (M MALAGUTI).

7° Potasse et Soude. — Pour déterminer ces deux bases, on mesure encore $\frac{1}{10}$ de la solution primitive, et on l'évapore à siccité en présence d'un excès d'acide chlorhydrique. On dissout le résidu dans une petite quantité d'eau, on y ajoute de l'eau de baryte, on laisse digérer quelque temps, puis on filtre. On verse du carbonate d'ammoniaque dans le liquide filtré pour en éliminer la chaux et l'excédant de baryte; la liqueur séparée, par le filtre, de ce dernier précipité ne contient plus alors que les chlorures de potas-

sium et de sodium. On pèse d'abord ensemble ces deux sels, et on les sépare ensuite en opérant comme à l'ordinaire (246, 3°, et 249).

c. Détermination des substances insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides dilués.

469. On pèse 100 grammes du résidu insoluble de l'opération *b*, on le calcine au contact de l'air jusqu'à destruction complète des matières organiques, puis on le délave dans l'eau distillée et on y ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique, aussi longtemps qu'il se produit une effervescence. Il faut alors chauffer le mélange, le remuer fréquemment, le filtrer ensuite et épuiser le résidu par l'eau bouillante. La liqueur ainsi obtenue et préalablement concentrée sert aux déterminations suivantes :

1° **Silice.** — On la détermine, comme dans l'opération *b*, sur une portion mesurée de la liqueur acide.

2° **Acide sulfurique.** — On le précipite par le chlorure de baryum dans une partie du liquide filtré dont on a séparé la silice.

3° **Alcalis.** — Une autre portion du liquide séparé de la silice est traitée comme ci-dessus (*b*, 7°) pour le dosage de la potasse et de la soude.

4° **Fer, Manganèse, Alumine, Chaux, Magnésic et Acide phosphorique.** — Pour déterminer toutes ces substances, on soumet le liquide séparé de la silice au traitement précédemment décrit pour l'analyse des cendres (462).

5° **Acide carbonique.** — On dose cet acide, à part, sur une portion du résidu insoluble de l'opération *b*, à l'aide du procédé décrit dans la deuxième partie (334, 2°).

6° Dans une portion de la liqueur acide, on peut rechercher, par l'hydrogène sulfuré, la présence du cuivre et de l'arsenic que l'on rencontre en très-faible quantité dans certaines terres. S'il se forme un précipité, on le soumet aux réactions qui servent à caractériser ces métaux.

d. Détermination des substances insolubles dans les acides dilués.

470. On chauffe 10 grammes du résidu insoluble de l'opération *b* avec de l'acide sulfurique concentré dont on évapore peu à peu la majeure partie; par là on décompose complètement l'argile. Quand la matière est à peu près sèche, on laisse refroidir, on reprend par de l'acide chlorhydrique étendu, puis on filtre et l'on dose dans le liquide filtré toutes les substances déterminées dans l'opération *c*, à l'exception de la silice.

Le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique est traité à l'ébullition par une solution concentrée de carbonate de soude. On dissout ainsi toute la silice gélatineuse qui a été déplacée par l'acide sulfurique. On filtre la solution alcaline, on la sursature par l'acide chlorhydrique, puis on l'évapore à sec, pour déterminer la silice comme à l'ordinaire.

Les matières qui résistent au carbonate de soude sont principalement formées de sable, de feldspath et de plusieurs autres substances que ne décompose pas l'acide sulfurique; on cherche, par quelques essais, à en déterminer la nature minéralogique.

CALCUL DES ANALYSES

471. Dans l'analyse quantitative, on ne dose presque jamais les corps sous la forme sous laquelle ils se trouvent en combinaison : il faut donc, par le calcul, ramener les résultats de l'analyse à la forme voulue. On y arrive par de simples proportions, quelquefois par des équations, et à l'aide des formules qui expriment la composition des combinaisons sous la forme desquelles on a pesé les corps.

Ces formules ont été indiquées dans le corps de l'ouvrage. Pour les faire servir au calcul, on substitue aux symboles la valeur numérique que donne la table des équivalents ou des nombres proportionnels placée à la fin du volume. A l'aide de cette table, on calcule les analyses indirectes, ainsi que les formules des composés chimiques définis.

I

ANALYSES DIRECTES.

472. On a toujours soin, quand on fait un dosage, de calculer le résultat en centièmes, afin de le rendre comparable avec d'autres résultats à obtenir ultérieurement. Nous

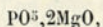
avons déjà indiqué, dans la troisième partie, comment on déduit la composition centésimale des substances organiques des données fournies par l'analyse élémentaire (429, 430 et 434); nous compléterons ces détails par un exemple emprunté à la chimie minérale.

Supposons que dans un dosage d'acide phosphorique on ait obtenu les résultats suivants :

2^{gr},346 de matière ont donné
0^{gr},403 de pyrophosphate de magnésie.

Il faut trouver combien d'acide phosphorique, PO^5 , renferment 100 parties de la matière.

La formule du pyrophosphate de magnésie étant :



si l'on substitue à chaque symbole sa valeur numérique, prise dans la table des équivalents, on aura :

P.....	31	} ensemble 71.
O ⁵	40	
Mg ²	24	
O ²	16	
Ensemble..	<u>111</u>	

La formule précédente fait voir que PO^5, MgO renferme PO^5 , c'est-à-dire que 111 de pyrophosphate de magnésie contiennent 71 d'acide phosphorique. On a donc les deux proportions suivantes :

1° Si 2^{gr},346 de matière donnent 0^{gr},403 de pyrophosphate de magnésie, 100 de matière en donneront x :

$$2,346 : 0,403 :: 100 : x,$$

d'où

$$x = \frac{0,403 \times 100}{2,346} = 17,18 \text{ pyrophosphate de magnésie.}$$

2° Si 111 de pyrophosphate de magnésie contiennent 71 d'acide phosphorique, 17,18, trouvés à l'analyse, en contiendront x :

$$111 : 71 :: 17,18 : x,$$

d'où

$$x = \frac{71 \times 17,18}{111} = 10,99 \text{ d'acide phosphorique.}$$

Par conséquent 100 parties de matière analysée contiennent 10,99 pour 100 d'acide phosphorique.

Il est évident que le même dosage indique aussi combien la matière analysée renferme de phosphore. Pour le trouver il suffit d'énoncer autrement la seconde proportion, et de dire, d'après la formule du phosphate de magnésie : si 111 de pyrophosphate de magnésie contiennent 31 de phosphore, 17,18, trouvés à l'analyse, en renfermeront x .

Cet exemple suffit pour indiquer la marche à suivre dans tous les cas qui peuvent se présenter. On conçoit d'ailleurs que dans la pratique il n'est pas nécessaire d'avoir recours à ces règles de trois. Au lieu de poser une proportion pour chaque cas particulier, il est bien plus simple de calculer une fois pour toutes la quantité du corps *cherché* que contient l'unité de poids du corps *trouvé* dans l'analyse. Ainsi, la quantité d'acide phosphorique, PO^5 , contenue dans 1 partie de phosphate de magnésie, est donnée par la proportion :

$$111 : 71 :: 1 : x$$

d'où

$$x = 0,6396.$$

Par conséquent, l'acide phosphorique contenu dans un poids quelconque p de pyrophosphate de magnésie, sera :

$$p \times 0,6396.$$

On aura ensuite sa proportion en centièmes en multipliant le nombre trouvé par 100, et divisant le produit par le poids M de la matière; on peut aussi poser immédiatement :

$$\frac{p \times 6396}{M}.$$

Quand on a beaucoup d'analyses à calculer, il y a avantage à se servir des logarithmes, qui conduisent rapidement au résultat cherché. Voici, par exemple, les seuls calculs qu'il faut faire pour résoudre la question posée ci-dessus :

Log 0,403.....	1,60531	
+ Log 63,39.....	1,80594	
+ C ^t log 2,346.....	0,62967	— 10
Logarithme.....	1,04092	
Nombre.....	10,99	pour 100 d'acide phosphorique.

On trouvera dans une table placée à la fin de l'ouvrage les nombres par lesquels on doit multiplier le poids trouvé d'une substance, pour avoir la quantité correspondante du corps cherché.

II

ANALYSES INDIRECTES.

473. Au lieu de peser séparément, sous la forme d'une combinaison quelconque, les corps qu'il s'agit de doser, on est quelquefois obligé, faute de pouvoir les séparer con-

venablement, d'en déterminer le poids d'une manière indirecte, en les pesant d'abord ensemble, et en dosant ensuite une des parties constituantes de leur combinaison commune. Voici la manière de résoudre les principaux cas qui peuvent se présenter.

474. Mélange de protoxyde et de sesquioxyde de fer.

On parvient à connaître les proportions relatives de protoxyde et de sesquioxyde de fer contenues dans un mélange, en déterminant directement la quantité totale de fer A, et la quantité totale d'oxygène B (166, 2°).

Soient x la quantité inconnue de protoxyde de fer, FeO , et y celle de sesquioxyde, Fe^2O^3 . L'équivalent du fer étant 28 et celui de l'oxygène 8, on a pour la composition des deux oxydes :

	PROTOXYDE.		SESQUIOXYDE.	
Fer.....	28 ou 7		56 ou 7	
Oxygène...	8 2		24 3	
FeO	36 9		80 10	

D'après cela, si l'on exprime que dans un poids donné x de protoxyde de fer il y a $\frac{7}{9}$ de fer et $\frac{2}{9}$ d'oxygène, et dans y de sesquioxyde $\frac{7}{10}$ de fer et $\frac{3}{10}$ d'oxygène, on aura les deux équations :

$$\frac{7x}{9} + \frac{7y}{10} = A,$$

$$\frac{2x}{9} + \frac{3y}{10} = B;$$

d'où l'on tire pour les valeurs des inconnues :

$$x = \frac{27}{7} A - 9B,$$

$$y = 10 B - \frac{20}{7} A.$$

Voici, comme application, le calcul de la décomposition du fer magnétique. On trouve par l'analyse que cette substance est composée de

Fer.....	0,7241
Oxygène.....	0,2759
	1,0000

Introduisant ces valeurs de A et de B dans les formules précédentes, on a

$$x = \frac{27 \times 0,7241}{7} - 9 \times 0,2759,$$

$$y = 10 \times 0,2759 - \frac{20 \times 0,7241}{7}.$$

Les calculs effectués, on trouve

$$x = 0,310, \quad y = 0,690$$

Le fer magnétique se compose donc de

FeO.....	0,310
Fe ² O ³	0,690
	1,000

475. Strontiane et chaux.

On pèse les deux bases ensemble, d'abord à l'état de carbonates, puis à l'état de sulfates. A l'aide de ces données, on calcule comme il suit les proportions relatives de chacune d'elles.

La composition des sulfates est :

SrO.....	51,7		CaO.....	28
SO ³	40,0		SO ³	40
	91,7			68
Sulfate de strontiane.			Sulfate de chaux.....	

Celle des carbonates :

SrO..... 51,7 CO ² 22,0 <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 5px 0;"/> Carbon. de strontiane. 73,7	CaO 28 CO ² 22 <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 5px 0;"/> Carbonate de chaux... 50
---	---

Si l'on pose

S = poids des deux sulfates C = poids des deux carbonates	x = strontiane, SrO y = chaux, CaO
--	---------------------------------------

on a :

$$\frac{917}{517}x + \frac{68}{28}y = S$$

$$\frac{737}{517}x + \frac{50}{28}y = C$$

d'où l'on tire pour la valeur des inconnues :

$$x = 8,2376.C - 6,0596.S$$

$$y = 4,8374.S - 6,0163.C$$

Voici les logarithmes des coefficients de S et de C :

$$\begin{aligned} \text{Log } 8,2376 &= 0.91580 \\ \text{Log } 6,0596 &= 0.78244 \\ \text{Log } 4,8374 &= 0.68462 \\ \text{Log } 6,0163 &= 0.77733 \end{aligned}$$

Prenons, comme application, l'exemple suivant. Soit :

$$\begin{aligned} S, \text{ poids des deux sulfates} \dots &= 1^{\text{gr}},5932 \\ C, \text{ poids des deux carbonates} \dots &= 1^{\text{gr}},2268 \end{aligned}$$

on a :

0.91580 + Log C.. 0.08877 <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 5px 0;"/> 1.00457... 10,406 0.78244 + Log S.. 0.20227 <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 5px 0;"/> 0.98471... 9,654 Strontiane, SrO..... 0,452	0.68462 + Log S.. 0.20227 <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 5px 0;"/> 0.88689... 7,707 0.77933 + Log C.. 0.08877 <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 5px 0;"/> 0.86810... 7,381 Chaux, CaO..... 0,326
---	---

476. Potasse et Soude.

1° On pèse ensemble les sulfates des deux bases, et l'on détermine ensuite la quantité d'acide sulfurique SO^3 , contenue dans ce mélange. A l'aide de ces données, on détermine chacune des bases par les calculs suivants.

La composition des sulfates est :

KO.....	47		NaO.....	31
SO ³	40		SO ³	40
Sulfate de potasse...	87		Sulfate de soude....	71

Soient

- x la quantité inconnue de potasse, KO ;
- y » » » de soude, NaO ;
- S le poids des deux sulfates ;
- σ le poids total de l'acide sulfurique, SO^3 .

La composition des sulfates de potasse et de soude indiquée ci-dessus, conduit aux deux relations :

$$\frac{87}{47}x + \frac{71}{31}y = S$$

$$\frac{40}{47}x + \frac{40}{31}y = \sigma$$

d'où l'on tire pour la valeur des inconnues

$$x = 2,9375.S - 5,2141. \sigma$$

$$y = 4,2141. \sigma - 1,9375. S$$

Voici les logarithmes de ces coefficients :

$$\text{Log } 1,9375 = 0.28724$$

$$\text{Log } 2,9375 = 0.46797$$

$$\text{Log } 4,2141 = 0.62470$$

$$\text{Log } 5,2141 = 0.71718$$

2° Au lieu d'opérer sur les sulfates, on peut peser les deux

chlorures et doser le chlore total que contient le mélange ; on arriverait au résultat par un calcul semblable au précédent.

477. Chlore et Brome.

1° On pèse d'abord ensemble les deux corps à l'état de sels d'argent, puis on prend une certaine quantité du mélange, on y fait passer du chlore, et l'on détermine la diminution de poids après l'expérience (353, 2°, a).

Les formules du chlorure et du bromure d'argent étant AgCl et AgBr, on a pour la composition de ces corps :

CHLORURE D'ARGENT.		BROMURE D'ARGENT.	
Cl.....	35,5	Br.....	80
Ag.....	108,0	Ag.....	108
AgCl.....	143,5	AgBr.....	188

Lorsqu'on fait passer du chlore sur le mélange de ces deux sels, 35,5 de chlore déplacent toujours 80 de brome, c'est-à-dire que chaque quantité de 188 de bromure d'argent se réduit, par l'action du chlore, à 144 de chlorure d'argent, et éprouve, par conséquent, une perte de 44,5.

D'après cela, la perte de 44,5 est à 188 de bromure d'argent, comme la perte de poids obtenue à l'expérience est à la quantité de bromure d'argent cherchée. Il suffit donc de multiplier par $188/44,5$ ou par 4,2247 la perte de poids déterminée par le chlore, pour avoir la quantité de bromure d'argent contenue dans la matière employée.

2° On pèse le mélange de chlorure et de bromure d'argent, on le chauffe dans un courant d'hydrogène, et l'on détermine le poids du résidu d'argent métallique (355, 2°, b); à l'aide de ces données, on calcule les quantités de chlore et de brome. Soient

A le poids du mélange des deux chlorures;
 B le poids de l'argent métallique;
 x la quantité inconnue de chlore;
 y " " " de brome.

La composition de chacun des chlorures, donnée ci-dessus, conduit aux équations suivantes :

$$\frac{143,5}{35,5}x + \frac{188}{80}y = A$$

$$\frac{108}{35,5}x + \frac{108}{80}y = B$$

d'où l'on tire

$$x = 1,3887.B - 0,7977.A$$

$$y = 1,7977.A - 2,3887.B$$

Les logarithmes des coefficients de A et B sont :

$$\text{Log } 1,3887 = 0.14261$$

$$\text{Log } 0.7977 = \bar{1}.90184$$

$$\text{Log } 1,7977 = 0.25473$$

$$\text{Log } 2,3887 = 0.37816$$

478. Chlore et Iode.

Les méthodes précédentes conviennent également pour déterminer les proportions relatives de chlore et d'iode. Si l'on traite, par le chlore, un mélange de chlorure et d'iode d'argent, on trouvera le poids de l'iode d'argent en multipliant la perte par $\frac{235}{91,5} = 2,5683$.

III

DÉTERMINATION DES FORMULES.

479. Lorsqu'on a analysé un composé défini et qu'on veut en avoir la formule, on commence par écrire les uns sous les autres les résultats de tous les dosages calculés en centièmes; divisant ensuite chaque nombre par la valeur du symbole respectif, inscrite dans la table des nombres proportionnels (ou, comme on dit, par son équivalent), on obtient une série de quotients qui indiquent dans quels rapports ces nombres proportionnels sont contenus dans la matière analysée. On simplifie ensuite ces rapports en mettant le plus petit de ces quotients égal à l'unité.

EXEMPLE. — L'analyse d'un sel double de nitrate et de nitrate de plomb a donné les résultats suivants, en centièmes : 8,6 azote; 68,8 oxyde de plomb; eau, 5,5; oxygène, 17,2.

Les diviseurs à prendre sont :

Pour l'azote.....	14 = N
Pour l'oxyde de plomb (104 + 8) ou..	112 = PbO
Pour l'eau (1 + 8) ou.....	9 = HO
Pour l'oxygène.....	8 = O

On dispose le calcul de la manière suivante :

			QUOTIENTS.
Azote.....	8,6 :	14 =	0,614
Oxyde de plomb.....	68,8 :	112 =	0,614
Eau.....	5,5 :	9 =	0,611
Oxygène.....	17,2 :	8 =	2,137

Les quotients obtenus disent que, dans la matière analysée, les nombres proportionnels de l'azote, de l'oxyde de plomb, de l'eau et de l'oxygène sont entre eux comme

$$0,614 : 0,614 : 0,641 : 2,137.$$

Simplifions ces nombres en en mettant le plus petit égal à l'unité; nous aurons ainsi les rapports :

$$1,004 : 1,004 : 1,00 : 3,497.$$

Ces rapports sont sensiblement les mêmes que

$$1 : 1 : 1 : 3,5,$$

ou, en multipliant par 2 pour faire disparaître la fraction, les mêmes que

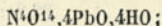
$$2 : 2 : 2 : 7.$$

Ces rapports donnent pour l'azote et l'oxygène la formule N^2O^7 . Mais celle-ci ne peut pas se décomposer en une proportion d'acide nitrique NO^5 et une proportion d'acide nitreux NO^3 , alors qu'on sait, cependant, que le sel analysé renferme ces deux acides. On en conclut que le rapport entre ces deux acides n'est pas 1:1, et l'on essaye si, en multipliant les rapports précédents par un nombre autre que 2, on n'obtiendrait pas une formule qui pût exactement se décomposer en acide nitrique et en acide nitreux.

Multiplions par 4, et nous aurons :

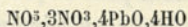
$$4 : 4 : 4 : 14.$$

Ce qui donne

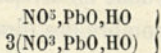


Or, N^4O^{14} équivaut à $NO^5 + 3NO^3$.

La formule la plus simple du sel analysé est donc :



ou bien :



Il est important de remarquer que l'analyse seule ne donne que de simples *rappports*, et qu'on s'appuie en général sur des considérations d'un autre ordre, sur la théorie atomique, sur l'isomorphisme, etc., pour faire un choix parmi les différentes expressions d'un même rapport trouvé par l'analyse.

IV

DU CALCUL DES MOYENNES (1).

480. Lorsque, dans une recherche physique, on a pour but de déterminer un nombre, si l'on répète cette détermination plusieurs fois, on trouve généralement des résultats différents. Ainsi, qu'on veuille obtenir la hauteur d'une montagne par des opérations trigonométriques, comme il y a des erreurs inévitables dans la mesure de la base, dans la lecture des angles, etc., et aussi des circonstances variables d'un instant à l'autre, telles que la température et les réactions, on aura, à chaque observation, un nouveau résultat.

(1) Nous devons cet article à l'obligeance de notre collègue M. ED. ROCHE, professeur de mathématiques à la faculté des sciences de Montpellier.

tat, et aucun ne sera peut-être la véritable hauteur. Il n'y a pas ordinairement de motif pour en préférer un en particulier, et dans cette incertitude on adopte pour résultat définitif leur moyenne arithmétique. La *moyenne* d'une série d'observations s'obtient donc en divisant la somme des valeurs observées par le nombre des observations.

L'adoption de la moyenne comme étant le résultat le plus vraisemblable d'une série de mesures, suppose qu'une erreur en plus et une erreur en moins sont également probables dans chaque observation. Car si l'on fait un grand nombre de mesures, il arrivera qu'une moitié environ sera au-dessus de la réalité, l'autre moitié au-dessous, et sensiblement de la même quantité : de sorte qu'en les réunissant, les erreurs se détruisent ou se compensent, et l'on obtient le même résultat que si l'on avait ajouté le même nombre de fois à elle-même la quantité inconnue. Mais l'emploi de la moyenne arithmétique serait vicieux, si les chances n'étaient pas les mêmes pour les erreurs en plus et pour les erreurs en moins, ou si on l'appliquait à des nombres très-discordants entre eux.

Généralement on peut admettre que le résultat le plus probable d'une série de mesures est donné par la moyenne arithmétique, lorsque ces mesures ne présentent que de faibles écarts, et qu'on est en droit de supposer que l'erreur de chacune d'elles est fort petite.

La considération des moyennes est d'un usage continuuel dans toutes les sciences d'observation ; leur appréciation, c'est-à-dire la recherche de leur *degré de précision*, est tout aussi importante : elle repose sur les principes du *calcul des probabilités*, et peut être formulée en quelques règles que nous indiquerons.

Dans toute mesure, et nous entendons par là toute expérience qui conduit à un nombre, le résultat obtenu comporte une certaine erreur. Abstraction faite des erreurs grossières dont on s'affranchit en opérant avec soin, les causes de ces erreurs peuvent être rangées en deux grandes classes : les causes constantes ou régulières, et les causes fortuites ou irrégulières : de là deux sortes d'erreurs, les erreurs *régulières* ou systématiques, qui se reproduisent quand on répète l'observation dans les mêmes circonstances, et les erreurs fortuites ou *accidentelles*, dont on ne saurait se débarrasser complètement, mais qui, n'étant assujetties à aucune loi, se manifestent indifféremment dans un sens ou dans l'autre.

Dans une opération topographique, une cause constante d'erreur sera, par exemple, un défaut d'exactitude dans la longueur de la chaîne qui sert à mesurer les longueurs : l'erreur qui en résulte est régulière et proportionnelle à l'étendue des lignes mesurées. Au contraire, l'imperfection du pointé ou de la lecture au graphomètre est une source d'erreurs irrégulières.

Les erreurs constantes ne sauraient être éliminées en augmentant le nombre des observations : la moyenne y participe comme chaque résultat partiel. Mais les erreurs réellement accidentelles tendent à disparaître de la moyenne, à mesure qu'on la déduit d'un plus grand nombre de mesures.

La première chose à faire, quand on veut se rendre compte de la précision d'une moyenne, c'est de partager en deux ou trois groupes l'ensemble des observations, et de calculer pour chacun de ces groupes la valeur de la moyenne. Si ces valeurs diffèrent peu, on sera fondé à

regarder chacune d'elles comme étant déjà assez approchée. Cette épreuve exige, pour réussir, qu'on possède un nombre assez grand d'observations, et qu'elles ne soient pas trop discordantes. Si elle ne réussit pas, l'exactitude de la moyenne générale restera fort douteuse.

Il arrive souvent que les mesures se présentent naturellement groupées en séries, d'après les époques ou les circonstances diverses où elles ont été faites. Il est alors indispensable de calculer les moyennes partielles de ces séries; et s'il a existé, pendant la durée des observations, une cause d'erreur constante, mais d'intensité variable, elle pourra se manifester par ce genre d'épreuve, c'est-à-dire par le fractionnement de la série entière des expériences.

Nous appellerons dorénavant *erreurs d'observation* les différences qui existent entre chaque mesure particulière et la moyenne arithmétique de toutes les mesures; ces erreurs peuvent être positives ou négatives; elles sont dissemblables entre elles, mais toujours très-petites, si l'on a opéré avec soin. La valeur rigoureuse de la quantité cherchée restant toujours inconnue, nous lui substituons la moyenne pour le calcul des erreurs, que sans cela il serait impossible d'apprécier. Cela posé, lorsque les erreurs d'observation sont purement fortuites, elles présentent une loi fort remarquable.

Si l'on groupe les erreurs d'après leur signe, et par ordre de grandeur, on reconnaît que les groupes des erreurs positives et ceux des erreurs négatives sont également nombreux et sensiblement les mêmes; de plus, la valeur numérique de chaque groupe diminue rapidement à mesure qu'on s'écarte de la moyenne, suivant une loi régu-

lière : en d'autres termes, les plus petites erreurs sont les plus fréquentes, et les observations sont principalement accumulées au voisinage de leur valeur moyenne.

Au lieu d'un tableau, on peut aussi construire une courbe représentant la manière dont les erreurs sont distribuées de part et d'autre de la moyenne OA (fig. 112).

Théoriquement, cette courbe, qu'on appelle *courbe de*

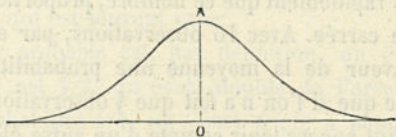


Fig. 112.

probabilité, doit être parfaitement symétrique et régulière. Si elle ne satisfait pas, au moins à peu près, à ces conditions de régularité, cela indique ou que les observations n'ont pas été faites avec assez de soin, ou que leur nombre est insuffisant, ou enfin qu'il existe dans les mesures une cause permanente d'erreur, provenant soit de la construction des instruments, soit de l'observateur lui-même et de sa manière d'opérer.

Admettons maintenant que, par la discussion d'une série de mesures, on ait reconnu qu'elles présentent les garanties nécessaires, c'est-à-dire qu'étant partagées au hasard en plusieurs groupes, elles conduisent à des moyennes peu différentes, que l'erreur de chaque observation ou son écart de la moyenne générale est très-petit, enfin que ces erreurs sont régulièrement distribuées de part et d'autre de la moyenne et accumulées dans son voisinage, conformément à la courbe de probabilité; alors les causes d'erreurs sont purement accidentelles, elles tendent à disparaître de

la moyenne, et le calcul des probabilités permet d'en évaluer numériquement le degré de précision.

Le premier principe de cette théorie, c'est que la précision de la moyenne croît comme la racine carrée du nombre des observations qui ont servi à la calculer. Ainsi, toutes choses égales d'ailleurs, le degré d'exactitude sur lequel on peut compter augmente avec le nombre des observations, mais moins rapidement que ce nombre, proportionnellement à sa racine carrée. Avec 16 observations, par exemple, on aura en faveur de la moyenne une probabilité deux fois plus grande que si l'on n'a fait que 4 observations.

Mais il faut encore tenir compte d'un autre élément, c'est l'erreur de chaque mesure partielle ou son écart par rapport à la moyenne.

On est convenu d'appeler *erreur moyenne*, non pas la moyenne arithmétique des erreurs, mais la racine carrée de la moyenne des carrés des erreurs. Soient $\varepsilon, \varepsilon', \varepsilon'', \dots$ les erreurs des observations, l'erreur moyenne e sera, d'après cette définition,

$$e = \sqrt{\frac{\varepsilon^2 + \varepsilon'^2 + \varepsilon''^2 + \dots}{n}},$$

n étant le nombre des observations.

A l'aide de cette erreur moyenne, on calcule facilement ce qu'on nomme l'*erreur probable* soit de la moyenne, soit d'une observation isolée.

Par ce mot d'erreur probable, il faut entendre l'erreur dont la probabilité est $1/2$; en d'autres termes, il y a un contre un à parier que l'erreur n'est ni plus grande ni plus petite. On démontre que l'erreur probable d'une observa-

tion isolée est $\frac{2}{3} e$. L'erreur probable du résultat moyen est :

$$E = \frac{2 e}{3 \sqrt{n}} ;$$

on voit qu'elle diminue en raison inverse de la racine carrée du nombre des observations.

Voici un autre résultat du calcul des probabilités, aisé à retenir, et qui est souvent utile.

L'erreur probable est, par définition, un écart dont la probabilité est $\frac{1}{2}$, un écart double de l'erreur probable a pour probabilité $\frac{1}{5}$, un écart triple a pour probabilité $\frac{1}{22}$, un écart quadruple $\frac{1}{159}$, un écart quintuple $\frac{1}{1384}$, et un écart sextuple $\frac{1}{20000}$. Cette dernière probabilité est si faible, qu'on la néglige le plus souvent : c'est celle de tirer une boule noire d'une urne qui ne renfermerait qu'une boule de cette couleur sur vingt mille. Cet événement n'est certes pas irréalisable ; cependant, dans bien des circonstances de la vie, on ne se préoccupe pas d'accidents possibles, mais qui ne présentent que cette probabilité. De même ne doit-on pas songer à gagner dans une loterie où l'on n'aurait pas plus de chances favorables.

Nous allons montrer sur quelques exemples, comment les principes et les formules que nous venons d'indiquer peuvent servir à se rendre compte de l'exactitude d'une série de mesures.

481. M. Dumas a fait des expériences dans le but de déterminer la composition de l'eau, et de vérifier la loi théorique de Prout d'après laquelle tous les équivalents chimiques seraient des multiples exacts de celui de l'hydro-

gène. L'équivalent de l'oxygène étant représenté par 100, celui de l'hydrogène serait exactement 12,5. Or, une série de 19 expériences a donné, toutes corrections effectuées, les nombres suivants, que nous rangeons par ordre de grandeur.

12,472	12,508
480	522
480	533
489	546
490	547
490	550
490	550
491	551
496	551
	562

La moyenne de ces nombres est 12,515, la somme des carrés des erreurs est 0,0173; l'erreur moyenne $e = 0,030$; et l'erreur probable d'une observation isolée 0,020, et l'erreur probable du résultat moyen $E = 0,0046$; il semble, d'après cela, qu'une erreur de 0,015 est impossible, et que l'équivalent de l'hydrogène devrait être supérieur à 12,500.

Mais si l'on observe attentivement le tableau ci-dessus, on reconnaît que les nombres, au lieu d'être disposés conformément à la loi de probabilité, c'est-à-dire accumulés vers la moyenne, tendent plutôt à se grouper dans le voisinage des extrêmes. Les moyennes des deux colonnes sont 12,486 et 12,542, qui diffèrent trop pour qu'en les réunissant on puisse répondre du chiffre des centièmes. Il s'ensuit que le procédé qui a conduit aux nombres précédents n'est pas susceptible de trancher la difficulté, et de décider si l'équivalent de l'hydrogène s'écarte de

12,500. On ne peut donc en rien conclure contre la loi de Prout.

On voit par cet exemple, emprunté à la *Théorie des chances* de M. Cournot, combien il importe d'examiner avec soin, avant de rien conclure, les observations individuelles d'où la moyenne a été déduite, pour se rendre compte de leur exactitude. Les observateurs ont trop souvent une tendance à s'exagérer cette exactitude, qui est nécessairement limitée. Une grandeur ne saurait être évaluée avec une précision indéfinie, quand même on multiplierait indéfiniment les observations. Dans la mesure d'une longueur, par exemple, quelque soin que l'on y apporte, on arrivera difficilement à connaître cinq chiffres exactement. Ainsi l'une des *bases* de la triangulation de la France a été trouvée de 6073,9 toises; on comprend aisément qu'il pourrait bien y avoir sur ce nombre une erreur de 0^e,1. Dans l'appréciation des poids, il y a de même une limite de précision qu'on ne saurait dépasser, quelles que soient l'exactitude de la balance et l'habileté de l'opérateur. Ici encore on pourra compter au plus sur cinq chiffres significatifs.

A plus forte raison doit-on se garder d'exagération, quand la mesure exige le concours de diverses opérations physiques dont chacune apporte son erreur. Dans la détermination du nombre $g = 9^m,809$, qui représente l'intensité de la pesanteur à Paris, ou l'accélération de la chute des corps pesants, les quatre chiffres que nous venons de donner sont les seuls sur lesquels on puisse compter, et il serait tout à fait illusoire d'écrire d'autres décimales. Si l'on compare en effet les nombres trouvés par d'habiles observateurs, on reconnaît qu'ils diffèrent même sur ce quatrième chiffre.

	INTENSITÉ de la pesanteur à Paris.	LONGUEUR du pendule à secondes.
D'après Bord	9,8089	0 ^m ,99385
— Biot	9,8091	0 ^m ,99387
— Bessel	9,8094	0 ^m ,99390

Pour la longueur du pendule à secondes, on devra prendre 0^m,9939, mais en se rappelant qu'on peut à peine répondre du dixième de millimètre.

482. Les physiiciens et les chimistes ont souvent à apprécier l'exactitude qu'il est possible d'atteindre dans la détermination des densités ou des équivalents. En répétant ces opérations plusieurs fois de suite, en variant les méthodes, en prenant divers échantillons du même corps, puis enfin soumettant les résultats obtenus aux épreuves numériques que nous avons indiquées, on arrive à se rendre compte du degré de précision de ces résultats. On constate ainsi que le nombre de chiffres sûrs dans ces sortes de déterminations est plus faible qu'on ne pourrait le supposer *à priori*, et que plusieurs des décimales que l'on y conserve n'ont pas plus de certitude que si on les avait écrites au hasard.

On peut quelquefois reconnaître cette influence du hasard dans une série de mesures, et discerner les chiffres décimaux que l'on y doit supprimer d'avance comme étant tout à fait arbitraires, puisqu'ils sont inférieurs aux erreurs d'observation. Admettons qu'il s'agisse d'une longueur qui ne peut être appréciée qu'à un millimètre près : si l'on tient compte du dixième de millimètre, ce ne sera que par une évaluation ou estime tout à fait arbitraire. Les chiffres inscrits aux dixièmes se présenteront irrégulièrement dans les mesures successives, absolument comme si on les tirait au hasard

d'une urne renfermant les dix chiffres 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9. Or, comme la moyenne de ces dix chiffres est 4,5, il en résulte que si l'on considère un très-grand nombre de résultats, la moyenne du chiffre des dixièmes de millimètre y sera précisément 4,5. Réciproquement, si, dans une série de nombres donnés par l'observation, on trouve que la moyenne de tous les chiffres décimaux du dernier ordre est 4,5, on pourra les supprimer sans inconvénient. S'il en est de même des chiffres décimaux de l'ordre immédiatement supérieur, on les supprimera encore, et ainsi de suite.

M. Schrøtter a déterminé l'équivalent du phosphore en pesant l'acide phosphorique fourni par la combustion d'un poids connu de cet élément. Ces recherches ont été faites sur du phosphore amorphe, préalablement desséché à 150 degrés dans une atmosphère d'acide carbonique ou d'hydrogène. La transformation du phosphore en acide phosphorique a été effectuée dans un tube à combustion où l'on faisait passer un courant d'oxygène parfaitement desséché. Après la combustion, on a chauffé l'acide phosphorique dans une atmosphère d'oxygène, afin d'oxyder les traces d'acide phosphoreux qui avaient pu prendre naissance. Voici les résultats obtenus :

	}	2,28909
		2,28783
		2,29300
ACIDE PHOSPHORIQUE		2,28831
		2,29040
fourni par		2,28788
		2,28848
UNE PARTIE DE PHOSPHORE.		2,28856
		2,28959
		2,28872
		<hr/>
	Moyenne	2,28919

On observe tout d'abord que la somme des chiffres de la dernière colonne à droite est 46, dont la moyenne est 4,6, puisqu'il y a dix résultats. De même la moyenne des chiffres de l'avant-dernière colonne est 4,4. D'après la remarque dont il a été question plus haut, on doit se borner à considérer les trois premières décimales, les deux derniers chiffres étant uniquement dus au hasard.

Cela fait, si l'on calcule les erreurs de chaque observation, ou leur écart de la moyenne, on trouvera que la somme des carrés de ces erreurs est 0,000022; l'erreur moyenne $e = 0,0015$; l'erreur probable d'une observation isolée est 0,001, et de la moyenne est $E = 0,0003$.

On peut donc admettre qu'une partie de phosphore donne 2,289 d'acide phosphorique, et que l'erreur de ce nombre n'atteint certainement pas six fois l'erreur probable, c'est-à-dire 0,002. L'équivalent du phosphore correspondant est 31,027, et son erreur probable 0,004, ce qui s'exprime ainsi :

$$31,027 \pm 0,004.$$

Mais cela suppose que les analyses ne comportent que des erreurs accidentelles, tandis qu'il peut fort bien arriver qu'elles soient affectées d'une erreur constante. Il s'ensuit que le chiffre des centièmes ne saurait être regardé comme sûr : aussi M. Schrötter admet-il simplement le nombre 31 comme résultat définitif de ses recherches.

483. C'est par suite de ces erreurs constantes que peuvent se trouver en défaut les conclusions que l'on tire prématurément du calcul des moyennes et des erreurs probables. Et il arrive quelquefois que des observations postérieures

viennent montrer que la moyenne adoptée d'abord est entachée d'une erreur bien supérieure à l'erreur probable qu'on lui avait attribuée. En voici un exemple.

MM. Svanberg et Norlin ont déterminé la composition du sesquioxyde de fer par deux méthodes différentes, pour en déduire l'équivalent du fer. La première consistait à peser l'oxyde de fer provenant de l'oxydation d'un poids connu de fer par l'acide nitrique ; la seconde, à peser le fer métallique fourni par la réduction d'une quantité déterminée d'oxyde dans un courant d'hydrogène. Pour 12 parties d'oxygène (1 et 1/2 équiv.), la proportion de fer contenu dans le sesquioxyde est :

D'après la 1 ^{re} méthode.	D'après la 2 ^e méthode.
27,968	28,032
27,912	28,024
27,905	28,016
27,960	28,040
27,944	28,096
27,960	28,072
27,912	28,048
Moyenne 27,937	Moyenne 28,049

L'erreur probable de la moyenne est 0,0063 pour la première série, et 0,0066 pour la seconde. Une erreur de 0,02 serait donc inadmissible, cependant les deux moyennes diffèrent entre elles de 0,11. Nous devons en conclure que l'une au moins des deux méthodes est affectée d'une erreur constante. Et l'on n'est même pas autorisé à considérer la moyenne 27,993 des deux séries comme plus rapprochée du nombre vrai ; cela ne serait exact que si l'on savait d'avance que chacune des méthodes donne lieu à une erreur constante en sens contraire.

Ces conséquences de la théorie des probabilités ont été confirmées par des expériences plus récentes. En effet, Berzelius, en discutant ces analyses, a signalé, dans la première méthode, une erreur constante qui tend à indiquer une quantité trop grande d'oxyde de fer, et par suite un nombre trop faible pour l'équivalent du fer. Il a fait remarquer que la dissolution du fer dans l'acide nitrique, l'évaporation et la calcination du résidu, ayant eu lieu dans un vase de verre, il était probable que le verre avait été attaqué, et qu'une portion de l'acide était restée combinée à l'alcali. En effectuant la même opération dans un creuset de platine, Berzelius trouva pour l'équivalent du fer 28,030 et 28,022. Ayant ainsi reconnu une erreur constante dans la première série des résultats obtenus par MM. Svanberg et Norlin, Berzelius ne prit que la seconde, à laquelle il joignit ses deux propres déterminations. La moyenne de ces neuf résultats donne pour l'équivalent du fer 28,033 avec une erreur probable de 0,006. On prendra simplement 28,0.

C'est un fait général d'expérience, en chimie, que les divers résultats obtenus par une même méthode d'analyse diffèrent moins entre eux que ceux auxquels on arrive par des méthodes différentes. Il est donc de la plus haute importance de varier autant que possible les procédés de recherches, et de ne pas se croire à l'abri de toute erreur parce qu'on a fait disparaître les erreurs accidentelles.

484. Quand on exécute une série d'observations, on peut n'avoir en vue que de déterminer une seule inconnue, et sa valeur s'obtient en prenant la moyenne de chaque nombre trouvé. Mais quelquefois on se propose de déterminer simultanément plusieurs inconnues, et alors la solution du problème

offre plus de difficultés. S'il y en a deux, par exemple, x et y , et qu'elles soient liées par deux équations du premier degré, on les calculera aisément quand on aura formé les équations. Or, si c'est l'expérience qui en fournit les données, et que cette expérience soit répétée plusieurs fois, on aura tout autant d'équations entre x et y . Supposons qu'on en ait trois : les valeurs de x et de y tirées de deux d'entre elles ne satisferont pas généralement à la troisième. La difficulté consiste à faire usage de toutes les équations à la fois, de manière à en tirer un système de valeurs qui satisfasse *le mieux possible* à l'ensemble des équations. Le calcul des probabilités montre qu'il faut pour cela que la somme des carrés des erreurs soit un minimum, et la méthode à suivre s'appelle *méthode des moindres carrés*.

Nous allons en faire connaître la marche en prenant le cas le plus simple, celui de trois équations à deux inconnues. Soient :

$$\begin{aligned} ax + a'y &= m \\ bx + b'y &= n \\ cx &= c'y = p; \end{aligned}$$

il faut évidemment admettre que ces équations sont déjà approchées, c'est-à-dire que les valeurs de x et y tirées des deux premières satisferaient approximativement à la troisième : sans cela le problème n'aurait pas de sens, et les observations qui ont conduit à poser ces trois équations seraient mauvaises.

Cette condition étant supposée remplie, on multipliera chaque équation par le coefficient de x dans cette équation, puis on les ajoutera membre à membre ; on formera ainsi une équation *normale*, c'est-à-dire l'une de celles qu'on aura en-

suite à résoudre. On opérera de même en multipliant chaque équation par le coefficient de y , et ainsi de suite, autant qu'il y aura d'inconnues. On obtient par là un nombre égal d'équations du premier degré, et il ne reste plus qu'à les résoudre. Ici les deux équations normales sont :

$$\begin{aligned}(a^2 + b^2 + c^2)x + (aa' + bb' + cc')y &= am + bn + cp, \\ (aa' + bb' + cc')x + (a'^2 + b'^2 + c'^2)y &= a'm + b'n + c'p.\end{aligned}$$

La méthode des moindres carrés est fréquemment employée en astronomie et en physique. On peut aussi en étendre l'emploi à la chimie, notamment pour la détermination des équivalents, en faisant concourir au calcul simultané des équivalents de plusieurs corps un grand nombre d'analyses de divers composés de ces corps. C'est ainsi que M. Strecker, partant de la composition atomique de l'acétate, du tartrate et du malate d'argent, a déterminé les équivalents de l'argent et du carbone, d'après le poids de l'argent que laisse pour résidu la calcination de ces trois sels.

APPENDICE

NOUVELLES MÉTHODES ANALYTIQUES

485: Je donne ici la description de diverses méthodes de dosage et de séparation que j'ai adoptées dans mon laboratoire à la suite d'une étude approfondie; je puis les recommander en toute confiance, car elles ont été contrôlées par un grand nombre d'expériences faites dans les circonstances les plus variées. J'ai la conviction que les chimistes qui appliqueront ces nouvelles méthodes constateront avec moi qu'elles l'emportent de beaucoup sur les procédés généralement usités, comme rigueur, simplicité et facilité d'exécution.

I

DOSAGE ET SÉPARATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

486. La méthode que j'emploie à l'exclusion de toutes celles qui ont été proposées jusqu'à ce jour, est fondée sur l'entière insolubilité du phosphate de bismuth dans les liqueurs contenant de l'acide nitrique libre, même en proportion notable. Ce corps, dont on a seulement signalé l'existence, sans préciser sa compo-

sition, ni les conditions dans lesquelles il se forme, constitue cependant une des combinaisons les mieux définies de la chimie et se prête admirablement à toutes les opérations analytiques, telles que filtration, lavage, calcination, etc.

487. *Principe de la méthode.* — Si l'on verse dans une liqueur contenant un phosphate dissous à la faveur de l'acide nitrique, une solution de nitrate acide de bismuth assez étendue pour ne plus être troublée par l'eau (1), il se forme immédiatement un précipité d'un beau blanc, très-dense, et qui se rassemble rapidement, surtout à chaud, en laissant le liquide tout à fait limpide. Un grand nombre de synthèses et d'analyses m'ont démontré que la composition du précipité obtenu est constante, et qu'elle se représente exactement par la formule



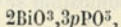
Ce sel est donc un phosphate neutre, puisque la molécule triatomique d'oxyde de bismuth y remplace les trois molécules d'eau de l'acide phosphorique tribasique.

Le phosphate neutre de bismuth est tout à fait insoluble dans l'eau et dans l'acide nitrique étendu, tant à froid qu'à la température de l'ébullition; il se dissout sensiblement dans les liqueurs qui contiennent des sels ammoniacaux.

La filtration de la liqueur dans laquelle il est en suspension n'exige aucune précaution particulière; quelques lavages à l'eau suffisent pour le débarrasser des dernières traces de substances étrangères solubles; sa dessiccation est très-prompte, et, comme il est infusible à la chaleur rouge, on peut sans crainte le calciner dans un creuset de platine sur un brûleur à gaz ou sur une lampe à alcool à double courant d'air. Les recherches de M. Dumas établissent que l'équivalent du bismuth est exprimé par le nombre 210; si l'on introduit cette valeur dans la formule précédente, on trouve que le phosphate neutre de bismuth contient 23,28 pour 100 d'acide phosphorique anhydre.

(1) Voy. *Anal. qual.*, 2^e édition, p. 200, la préparation de ce réactif.

488. L'acide pyrophosphorique (1), pPO^5 , est précipité tout aussi complètement par le nitrate acide de bismuth. Si l'on verse ce réactif dans la solution froide d'un pyrophosphate, il se forme un précipité blanc, beaucoup plus volumineux que celui que donne l'acide phosphorique tribasique. Ce précipité se réduit considérablement par la dessiccation et fournit à l'analyse des nombres qui s'accordent parfaitement avec la formule



dans laquelle le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide est bien comme 2 : 5. Ce composé est donc du pyrophosphate neutre de bismuth; il contient 31,28 pour 100 d'acide phosphorique. L'expérience démontre d'ailleurs que c'est bien l'acide pyrophosphorique et non l'acide phosphorique tribasique qui existe dans le produit obtenu dans les conditions indiquées. En effet, si, après avoir lavé le précipité à l'eau froide, on le traite, en suspension dans l'eau, par de l'hydrogène sulfuré, il se fait du sulfure de bismuth que l'on peut séparer par le filtre; la liqueur filtrée, préalablement débarrassée de l'excédant d'hydrogène sulfuré, précipite en beau blanc les sels d'argent. Mais, au point de vue de l'analyse, la propriété incontestablement la plus intéressante que présente ce pyrophosphate, c'est sa transformation complète et instantanée en phosphate tribasique, BiO^3, PO^5 , quand on le chauffe en présence d'un excès d'acide nitrique ou de nitrate acide de bismuth. Ainsi il suffit de porter le liquide à l'ébullition pour qu'aussitôt il change d'aspect et devienne beaucoup plus dense. Lavé et desséché, il a alors pour composition BiO^3, PO^5 , et, décomposé par l'hydrogène sulfuré, il fournit un acide qui précipite en jaune le nitrate d'argent

489. Les métaphosphates se comportent de même; le précipité

(1) Je représente l'acide pyrophosphorique tribasique par le symbole ordinaire PO^5 , l'acide phosphorique (bibasique) par pPO^5 , et l'acide métaphosphorique (monobasique) par mPO^5 . Les chimistes allemands emploient les formules cPO^5 , bPO^5 , aPO^5 , pour désigner respectivement ces trois acides.

de bismuth exige seulement une ébullition plus prolongée pour être complètement transformé en phosphate ordinaire. Décomposé par l'hydrogène sulfuré, il donne alors un acide qui ne coagule pas l'albumine et qui précipite le nitrate d'argent en jaune après avoir été exactement neutralisé par l'ammoniaque. Tous ces points m'autorisent à conclure que, dans les dosages sous forme de phosphate de bismuth, il n'y a pas lieu de se préoccuper sous quelle modification se trouve l'acide phosphorique dans la substance à analyser.

La précipitation de l'acide phosphorique par le nitrate acide de bismuth est non-seulement complète, mais aussi d'une sensibilité extrême. C'est ainsi que j'ai pu déceler et caractériser nettement 0^{gr}, 001 d'acide phosphorique qui se trouvait en présence de 0^{gr}, 120 d'alumine dans une solution étendue contenant plus de 1 gramme d'acide nitrique libre. Comme la précipitation est très-rapide à chaud, et que la liqueur s'éclaircit presque instantanément, il sera facile de doser l'acide phosphorique par une liqueur titrée de nitrate acide de bismuth. Ce mode de détermination pourra être fort utile pour l'analyse des produits physiologiques ou industriels.

490. *Dosage.* — Le dosage de l'acide phosphorique sous forme de phosphate de bismuth est fort simple. On pèse la substance, et, si elle n'est pas soluble dans l'eau, on la traite par une suffisante quantité d'acide nitrique en évitant d'en employer un trop grand excès. Quand tout est dissous, il faut étendre la solution d'eau distillée, y verser du nitrate de bismuth jusqu'à ce que ce réactif ne détermine plus de précipité, porter le tout à l'ébullition, filtrer et laver le tout à l'eau bouillante. Le lavage est extrêmement rapide ; on s'assure qu'il est complet, soit en évaporant une goutte du liquide qui filtre sur une lame de platine, soit en le traitant par l'hydrogène sulfuré, quine doit pas y produire la plus légère coloration. Il faut dessécher avec soin le précipité, puis l'enlever aussi complètement que possible de dessus le filtre, incinérer celui-ci à part dans un creuset de platine ou de porcelaine taré, ajouter ensuite le précipité principal, calciner au rouge et peser après complet refroidissement. Le

poids du précipité, multiplié par 0,2328, fait connaître la quantité d'acide phosphorique que contient la substance soumise à l'analyse.

Ce procédé, qui donne des résultats d'une précision remarquable, exige que la liqueur soit exempte de chlorures et de sulfates; quand ils s'y trouvent, il faut éliminer le chlore par le nitrate d'argent, et l'acide sulfurique par le nitrate de baryte, avant de verser le nitrate acide de bismuth.

491. *Séparation.* — Le procédé de dosage décrit ci-dessus convient très-bien pour la séparation de l'acide phosphorique d'avec les bases. Toutefois, la présence du fer à l'état de sesquioxyde nécessite quelques précautions spéciales, sans lesquelles les résultats seraient erronés. Dans ce cas, en effet, le phosphate de bismuth se précipite difficilement et entraîne toujours du fer qui le colore en rouge après la calcination. Mais il suffit de réduire le fer au minimum d'oxydation pour rendre au procédé toute sa généralité et pour permettre de l'appliquer avec un succès complet à l'analyse des cendres, des terres arables, des coprolithes, des eaux minérales, des minerais de fer, etc. Un moyen fort simple et qui réussit toujours, consiste à effectuer cette réduction par l'hydrogène sulfuré.

Voici l'indication sommaire de la marche analytique qu'il convient de suivre pour déterminer l'acide phosphorique dans les cas les plus compliqués.

1° Traiter à chaud la substance pesée par un excès d'acide nitrique concentré, pour transformer, s'il y a lieu, les acides métaphosphorique ou pyrophosphorique en acide phosphorique tribasique; reprendre par une quantité convenable d'acide nitrique, ajouter de l'eau et filtrer s'il est nécessaire.

2° Éliminer de la solution étendue, d'abord l'acide sulfurique par le nitrate de baryte, puis le chlore par le nitrate d'argent; isoler chacun de ces précipités par le filtre.

3° Cela fait, pour réduire le fer au minimum d'oxydation, faire passer jusqu'à refus un courant d'hydrogène sulfuré dans le liquide filtré. Par là, on précipite en même temps l'argent ajouté en excès, ainsi que les autres métaux dont les sulfures sont inso-

lubles dans les acides étendus. L'expérience démontre que la réduction du fer est toujours complète dans ces circonstances, même quand la liqueur contient une assez grande quantité d'acide nitrique libre; elle est achevée lorsque le précipité de soufre s'est aggloméré et que la liqueur est tout à fait limpide. Avant de filtrer le liquide, il est nécessaire d'en expulser tout l'hydrogène sulfuré; on parvient rapidement à ce résultat en y faisant passer un courant d'acide carbonique, jusqu'à ce que le gaz qui se dégage ne brunisse plus un papier imprégné d'acétate de plomb.

4° Dans ces conditions, la séparation de l'acide phosphorique est rigoureuse et ne présente aucune difficulté; pour l'effectuer, il faut ajouter au liquide filtré un excès de nitrate acide de bismuth, laisser bien déposer le précipité, puis le recueillir sur un filtre, et, après l'avoir épuisé par l'eau bouillante, le dessécher, le calciner et le peser. Le nitrate de protoxyde de fer étant à froid d'une stabilité remarquable, on n'a pas à craindre la peroxydation du fer avant l'addition du nitrate acide de bismuth, pourvu que l'on opère à la température ordinaire. On peut même, sans inconvénient, porter le liquide à l'ébullition après que le phosphate de bismuth s'est rassemblé, le sesquioxyde de fer qui se forme alors n'entravant plus la détermination de l'acide phosphorique.

5° Le liquide filtré, réuni aux eaux de lavage, doit de nouveau être traité par l'hydrogène sulfuré, qui en éliminera l'excédant de bismuth; on déterminera ensuite les bases par les procédés ordinaires.

Toutes ces opérations sont fort simples et peuvent s'exécuter rapidement; aussi ce procédé convient-il, non-seulement pour déterminer quantitativement l'acide phosphorique, mais aussi pour en rechercher la présence dans les substances qui n'en contiennent que des traces, telles que les eaux minérales, certains minerais de fer, etc.; la marche à suivre est décrite avec détails dans le premier volume de cet ouvrage (voy. *Anal qual.*, 2^e édit., p. 469, 472 et 491).

II

DOSAGE DU BISMUTH.

492. Le phosphate de bismuth, $\text{BiO}^3, \text{PO}^3$, étant insoluble dans les liqueurs acides et d'une composition parfaitement définie, convient tout particulièrement pour le dosage du bismuth.

Il est d'ailleurs nécessaire, comme pour la précipitation de ce métal par le carbonate d'ammoniaque, que la liqueur ne contienne aucun autre acide que l'acide nitrique, et soit, en outre, exempte de sels ammoniacaux.

Avant d'effectuer la précipitation, il faut ajouter à la solution une quantité d'acide nitrique suffisante pour qu'étendue de beaucoup d'eau et portée à l'ébullition, elle reste entièrement limpide. Sans cette précaution, le phosphate pourrait contenir un excès de base.

A la liqueur chaude on ajoute alors un excès de phosphate de soude, on chauffe encore pendant quelques instants à une température voisine de l'ébullition, puis on recueille le précipité sur un filtre; deux ou trois lavages à l'eau bouillante suffisent pour le débarrasser de toutes traces de substances étrangères. Le liquide filtré est entièrement exempt de bismuth, car il ne se trouble ni ne se colore par l'hydrogène sulfuré.

Après dessiccation, on sépare aussi exactement que possible le précipité d'avec le filtre; on incinère celui-ci dans une petite capsule de porcelaine tarée, on ajoute ensuite le précipité, on le chauffe au rouge sombre, puis on laisse refroidir et on pèse. Le poids obtenu de phosphate de bismuth, multiplié par 0,7672, fait connaître la quantité d'oxyde de bismuth.

Ce procédé ne peut pas être appliqué à la séparation du bismuth d'avec le plomb, car le précipité de phosphate de bismuth retient toujours une proportion notable de phosphate de plomb.

III

SÉPARATION DE LA MAGNÉSIE D'AVEC LES ALCALIS.

493. La détermination de la magnésie dans une substance qui contient en même temps des alcalis fixes à doser constitue un des problèmes les plus délicats de l'analyse chimique. Les voies indiquées pour le résoudre nécessitent des manipulations longues et difficiles, et ne conduisent pas toujours à des résultats satisfaisants. (Voy. deuxième partie, pages 395-397). Comme elles tendent particulièrement à éviter l'emploi des phosphates pour précipiter la magnésie, à cause de la difficulté que présenterait ensuite l'élimination de l'excédant d'acide phosphorique ajouté, elles privent le chimiste du seul moyen d'effectuer avec exactitude une séparation qui se présente si fréquemment. Le procédé suivant, dans lequel le départ de l'acide phosphorique s'effectue avec rigueur et facilité, permettra de séparer la magnésie à l'état de phosphate double ammoniacal, seule forme de précipitation de cette base qui ne laisse rien à désirer.

La marche à suivre consiste à précipiter d'abord la magnésie, en présence du chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque libre, par du phosphate d'ammoniaque chimiquement pur (1). Le phosphate ammoniaco-magnésien, recueilli avec les précautions d'usage, est transformé par la calcination en pyrophosphate; son poids fait connaître la quantité de magnésie qui se trouvait primitivement en présence des alcalis.

Le liquide filtré, réuni aux eaux de lavage, contient les alcalis, des sels ammoniacaux et l'excédant de l'acide phosphorique ajouté pour précipiter la magnésie. Après l'avoir évaporée jusqu'à siccité, on soumet le résidu à une calcination ménagée, mais suffisante cependant pour l'expulsion des sels ammoniacaux. Le ré-

(1) Voyez pour la préparation de ce réactif, *Anal. qual.*, 2^e édit., p. 201.

sidu étant alors repris par l'eau, on élimine l'acide phosphorique par l'un des deux moyens suivants :

1° A la solution, préalablement débarrassée du chlore par le nitrate d'argent, on ajoute un excès de nitrate acide de bismuth et on sépare par le filtre le précipité de phosphate de bismuth, puis on en élimine l'argent et le bismuth par l'hydrogène sulfuré ; elle ne contient plus alors que les alcalis à l'état de nitrates.

2° On ajoute à la solution d'abord du nitrate d'argent, puis un léger excès de carbonate de la même base. Si les alcalis sont à l'état de chlorures, on n'a pas à se préoccuper du précipité que détermine l'addition du nitrate d'argent, et il est inutile de le séparer, car il n'entrave pas l'action du carbonate ni la séparation de l'acide phosphorique ; dans ce cas, il importe seulement d'ajouter assez de nitrate d'argent pour qu'après la séparation du chlore il en reste un excès suffisant dans la liqueur. Quand le précipité de phosphate d'argent s'est bien rassemblé et que le liquide est limpide et tout à fait neutre, on filtre et on élimine du liquide filtré l'excédant d'argent par l'acide chlorhydrique (1). Les alcalis sont alors dans une solution entièrement exempte de tout principe fixe étranger, et peuvent être déterminés sans peine par les procédés usuels.

IV

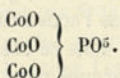
DOSAGE DU NICKEL ET DU COBALT.

494. Le procédé usuel qui consiste à précipiter ces bases par la potasse est très-défectueux ; il exige beaucoup de temps et conduit toujours à des résultats erronés. Le précipité retient en effet une partie notable de potasse, qu'il est impossible de lui enlever, même par un lavage très-prolongé à l'eau bouillante. La méthode suivante, fondée sur la précipitation du cobalt et du

(1) La liqueur contenant actuellement un peu d'eau régale ne doit pas être évaporée dans des vases de platine.

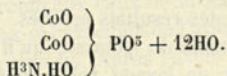
nickel sous la forme de phosphates ammoniacaux, et sur la transformation du sel double en pyrophosphate par la calcination, est très-expéditive et d'une précision qui ne laisse rien à désirer.

495. *Principe de la méthode.* — Lorsqu'on ajoute un excès de phosphate de soude à la solution d'un sel de cobalt, préalablement neutralisée aussi exactement que possible par un alcali fixe, il se forme un précipité gélatineux, coloré en magnifique bleu violacé. Ce précipité est du phosphate de cobalt tribasique, dont la composition, après le lavage, dessiccation et calcination, s'exprime par la formule



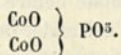
Si la liqueur est exempte de sels ammoniacaux, le phosphate de cobalt tribasique n'éprouve aucune altération; mais à froid, en présence d'une suffisante quantité de ces sels, il ne tarde pas à changer entièrement d'aspect; il perd peu à peu son état gélatineux, diminue considérablement de volume, et, au lieu de rester en suspension dans la liqueur, se rassemble au fond du vase sous la forme d'une poudre dense parfaitement cristalline, colorée en beau rose pâle.

Cette métamorphose, qui est très-nette, n'exige souvent pas plus d'un quart d'heure pour être complète; le changement de coloration dont elle est accompagnée permet d'en saisir toutes les phases. Le sel rose qui prend naissance dans ces circonstances, n'est autre chose que le phosphate double de cobalt et d'ammoniaque,



tout à fait semblable au phosphate ammoniaco-magnésien, avec lequel il est d'ailleurs isomorphe. A la température ordinaire, ce sel est inaltérable à l'air; à 100°, il perd 10 atomes d'eau de

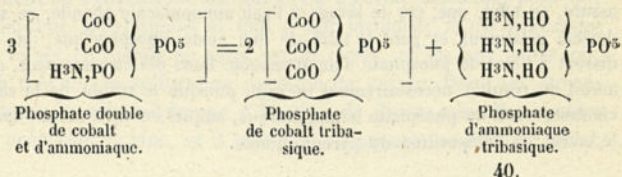
crystallisation : les deux derniers atomes d'eau ne se dégagent qu'à une température plus élevée, mais le sel éprouve alors une décomposition partielle. Porté graduellement au rouge vif, dans un creuset de platine, le phosphate double se transforme complètement en pyrophosphate de couleur fleur de pêcher :



Ce dernier corps est infusible et sa coloration est uniforme ; sa composition parfaitement définie et constante permet de l'employer avec avantage pour le dosage du cobalt.

Le phosphate double de cobalt et d'ammoniaque peut être considéré comme insoluble dans l'eau pure, car 1 partie de sel exige 54 000 parties d'eau pour se dissoudre ; l'eau qui en est saturée à froid prend, par l'addition du sulfhydrate d'ammoniaque, une teinte à peine sensible, mais le sulfure de cobalt n'existe qu'en quantité si minime, qu'il ne se sépare jamais de la liqueur sous la forme de flocons. Dans la pratique, cette faible solubilité n'occasionnera aucune perte, car le sel se lave facilement, et une petite quantité d'eau froide suffit pour lui enlever les dernières traces de substances étrangères ; il importe seulement que la liqueur ne contienne pas un excès de sels ammoniacaux, et surtout de l'ammoniaque libre, car leur présence augmente considérablement la solubilité du phosphate double.

L'eau froide n'a aucune action sur le phosphate double de cobalt et d'ammoniaque, mais l'eau chaude lui fait éprouver une métamorphose remarquable ; le sel perd son aspect cristallin, devient gélatineux et se colore en bleu violacé ; il se dédouble alors en phosphate de cobalt tribasique insoluble, et en phosphate d'ammoniaque qui se dissout. L'équation suivante rend très-bien compte de cette transformation :



L'expérience démontre que le tiers de l'acide phosphorique passe ainsi dans la liqueur; par le refroidissement, la réaction inverse s'effectue peu à peu, et le sel rose finit par se régénérer en totalité, si l'action de la chaleur n'a pas été assez prolongée pour avoir déterminé l'expulsion partielle de l'ammoniaque : on sait, en effet, que le phosphate neutre de cette base a une grande tendance à se convertir en sel acide. Du reste, ces métamorphoses n'appartiennent pas exclusivement au sel de cobalt; elles se produisent tout aussi facilement, et avec une égale netteté, sur les autres phosphates ammoniacaux du groupe magnésien, seulement elles ne sont pas accompagnées de ces changements de coloration qui rendent les transformations du sel de cobalt si apparentes et permettent à l'œil d'en suivre toutes les phases. Dans les déterminations analytiques, on doit donc être constamment en garde contre ce dédoublement, qui, s'il se produisait, occasionnerait de graves erreurs; il est d'ailleurs facile de le prévenir, car il suffira d'opérer constamment à la température ordinaire et de n'employer pour le lavage du sel double que de l'eau tout à fait froide (1).

Le nickel se comporte identiquement comme le cobalt : en présence du chlorhydrate d'ammoniaque, le phosphate de nickel tribasique se transforme rapidement en un sel cristallin, dense, coloré en vert clair, qui n'est autre chose que du phosphate double d'ammoniaque et de nickel. Ce nouveau composé est isomorphe avec les sels correspondants que donnent le cobalt et la magnésie, et renferme, comme ces derniers, 12 atomes d'eau de cristallisation. Le sel double de nickel est tout aussi insoluble que celui de cobalt; la calcination le transforme en pyrophosphate de nickel de couleur jaune foncé.

(1) Le phosphate ammoniaco-magnésien réclame ces précautions tout aussi impérieusement que les autres phosphates doubles. Je me suis assuré, en effet, que, par le lavage à l'eau ammoniacale chaude, ce sel devient gélatineux et perd le tiers de son acide phosphorique, qui se dissout à l'état de phosphate d'ammoniaque. Dans ces circonstances, on aurait un résultat nécessairement inexact, puisque le résidu de la calcination serait du phosphate trimagnésique, auquel on attribuerait, dans le calcul, la composition du pyrophosphate.

496. *Dosage.* — Le procédé de dosage du nickel ou du cobalt, fondé sur les réactions qui précèdent, se compose des opérations suivantes :

On commence par neutraliser la solution aussi exactement que possible avec du carbonate de soude; on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque, en ayant soin de n'en pas mettre un trop grand excès (1 partie de sel ammoniac sec suffit pour 1 partie de cobalt ou de nickel métalliques que l'on suppose exister dans la liqueur), puis on précipite par un excès de phosphate de soude tribasique.

Lorsque, par suite d'une digestion suffisamment prolongée à froid, le précipité s'est bien rassemblé, qu'il est devenu dense et entièrement cristallin, on décante la liqueur limpide sur un filtre, on recueille le précipité, et on le lave avec soin à l'eau froide.

Cela fait, il faut dessécher le précipité, l'enlever de dessus le filtre, incinérer celui-ci à part, puis calciner le sel double au rouge vif, dans un creuset de platine, pour le transformer en pyrophosphate. Le poids du pyrophosphate obtenu, multiplié par 0,5137, fait connaître la quantité d'oxyde de cobalt ou de nickel que contient la substance soumise à l'analyse.

V

SÉPARATION DU ZINC D'AVEC LE CUIVRE. — ANALYSE DU LAITON.

497. La séparation du zinc d'avec le cuivre s'effectue rapidement et avec exactitude à l'aide du procédé suivant.

A la solution des deux métaux, préalablement neutralisée aussi exactement que possible par un alcali fixe, on ajoute rapidement de l'hyposulfite de soude en quantité suffisante pour que la liqueur soit limpide et tout à fait incolore; il est nécessaire de verser ce réactif en assez grand excès, et en une seule fois, afin d'éviter la sulfuration partielle du cuivre. Dans ces circonstances, le cuivre échappe à l'action de divers réactifs capables de précipiter le zinc, et il suffira, pour séparer ce dernier métal,

d'ajouter à la liqueur froide un excès de carbonate de soude. Lorsque le carbonate de zinc s'est bien rassemblé, on le recueille sur un filtre et on le lave avec soin, d'abord à l'eau froide, et finalement à l'eau bouillante.

La liqueur filtrée, réunie aux eaux de lavage, étant rendue franchement alcaline par l'addition d'une quantité suffisante de potasse, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, pour en précipiter le cuivre. On dose ensuite ce métal sous la forme de protosulfure d'après l'excellente méthode de M. Rivot.

Le carbonate de zinc entraîne toujours des traces de cuivre qu'il est impossible de lui enlever par le lavage. Dans une analyse rigoureuse, il est nécessaire de redissoudre le précipité, sur le filtre, dans l'acide chlorhydrique très-étendu, et de traiter la solution par l'hydrogène sulfuré; on joint au précipité principal le peu de sulfure de cuivre que l'on obtient ainsi et dont le poids dépasse rarement 0gr,004 à 0gr,006. Dans la liqueur filtrée, on dose le zinc, comme à l'ordinaire, en le précipitant de nouveau par le carbonate de soude.

VI

SÉPARATION DE L'ALUMINE D'AVEC LE SESQUIOXYDE DE CHROME.

498. La marche généralement suivie pour séparer ces deux bases est fondée sur la transformation, par voie sèche, de l'oxyde de chrome en chromate de potasse; dans un grand nombre de cas, il sera avantageux de recourir au procédé suivant, qui permet d'effectuer cette séparation par voie humide.

On commence par ajouter à la liqueur qui contient les deux bases une quantité de potasse caustique suffisante pour que le précipité qui prend d'abord naissance se soit complètement redissous; puis on y verse une solution d'oxyde de plomb dans la potasse (plombate de potasse), jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Tout le chrome se sépare ainsi en combinaison avec des quantités variables d'oxyde de plomb, mais entièrement exempt d'alumine.

Lorsque le précipité s'est bien rassemblé, on le recueille sur un filtre et on le lave à l'eau bouillante. Comme le plomb chromé ainsi obtenu n'a pas une composition constante, il ne peut pas servir directement pour le dosage du chrome ; il faut le reprendre sur le filtre, par de l'acide nitrique dilué, éliminer de la solution le plomb par l'hydrogène sulfuré, puis précipiter le sesquioxyde de chrome par l'ammoniaque en observant les précautions d'usage.

La liqueur alcaline, séparée du précipité de plomb chromé, contient, indépendamment de l'alumine, le plomb ajouté en excès. Après l'avoir acidifiée, on en élimine le plomb par l'hydrogène sulfuré, et on dose ensuite l'alumine par le procédé ordinaire. Les résultats obtenus sont généralement satisfaisants.

TABLEAUX

The first part of the paper is devoted to a study of the
 various forms of the verb 'to be' in the different
 dialects of the region. It is shown that the
 forms are not uniform and that there are
 considerable differences between the
 various dialects. The second part of the
 paper is devoted to a study of the
 various forms of the verb 'to have' in the
 different dialects of the region. It is
 shown that the forms are not uniform and
 that there are considerable differences
 between the various dialects. The third
 part of the paper is devoted to a study
 of the various forms of the verb 'to do' in
 the different dialects of the region. It is
 shown that the forms are not uniform and
 that there are considerable differences
 between the various dialects.

TABLEAUX

NOTE

SUR LA RÉDUCTION A ZÉRO DES HAUTEURS BAROMÉTRIQUES A L'AIDE DE LA TABLE III (page 676).

Pour que les indications du baromètre soient comparables, il faut les corriger de l'influence de la dilatation du mercure. En effet, comme la densité du mercure varie en raison inverse de son volume, il est clair que les colonnes de mercure qui font équilibre à une même pression atmosphérique varient avec la température. C'est pour ce motif que l'on ramène toujours à 0° la hauteur de la colonne barométrique.

La dilatation du mercure est, pour chaque degré du thermomètre centigrade, de $1/5550^e$. Si l'on désigne par H la hauteur barométrique observée et par t la température du mercure, la hauteur x , ramenée à zéro, sera :

$$x = \frac{5550 \cdot H}{5550 \pm t}$$

A cette formule exacte on peut substituer avec une approximation suffisante la formule suivante :

$$x = H \mp kt$$

suivant que la température t est au-dessus ou au-dessous de zéro. Dans cette formule on substituera à la place de t le nombre de degrés, et à la place de k le coefficient indiqué dans la table III, page 676, pour la valeur observée de H .

Quand les observations sont faites avec un baromètre dont l'échelle est sur laiton, il faut tenir compte de la dilatation de l'échelle et faire usage d'un coefficient k' calculé pour ce cas.

Supposons que la hauteur barométrique observée soit de 752^{mm},6 à la température de + 21°. Si l'on n'a pas à tenir compte de la dilatation de l'échelle, le coefficient k est 0,1365, et l'on aura :

$$x = 752^{\text{mm}},6 - 0,1365 \times 21 = 752^{\text{mm}},6 - 2^{\text{mm}},9 = 749^{\text{mm}},7.$$

Avec un baromètre à échelle de laiton, on aurait :

$$x = 752^{\text{mm}},6 - 0,1215 \times 21 = 752^{\text{mm}},6 - 2^{\text{mm}},6 = 752^{\text{mm}}.$$

I

TABLE DES ÉQUIVALENTS.

ÉLÉMENTS.	SYMBOLES.	ÉQUIVALENTS.	OBSERVATEURS.
Aluminium....	Al	13,75	MM. Dumas.
Antimoine. ...	Sb	122,00	Dumas.
Argent.....	Ag	108,00	Marignac.
Arsenic.....	As	75,00	Berzelius, Pelouze.
Azote.....	N	14,00	Marignac.
Baryum.....	Ba	68,50	Marignac, Dumas.
Bismuth.....	Bi	214,00	Dumas.
Bore.....	B	11,00	Berzelius.
Brome.....	Br	80,00	Marignac.
Cadmium.....	Cd	56,00	Dumas.
Calcium.....	Ca	20,00	Dumas.
Carbone.....	C	6,00	Dumas.
Chlore.....	Cl	35,50	Dumas.
Chrome.....	Cr	26,80	Norberg.
Cobalt.....	Co	29,50	Dumas.
Cuivre.....	Cu	31,70	Erdmann et Marchand.
Étain.....	Sn	59,00	Berzelius, Dumas.
Fer.....	Fe	28,00	Erdmann et Marchand.
Fluor.....	Fl	19,00	Louyet.
Hydrogène....	H	1,00	
Iode.....	I	127,00	Marignac.
Magnésium...	Mg	12,50	Dumas.
Manganèse....	Mn	27,50	Dumas.
Mercure.....	Hg	100,00	Erdmann et Marchand.
Nickel.....	Ni	29,50	Dumas.
Or.....	Au	196,70	Berzelius.
Oxygène.....	O	8,00	Dumas.
Phosphore...	P	31,00	Schrötter, Dumas.
Platine.....	Pt	98,90	Andrews.
Plomb.....	Pb	103,50	Marignac, Dumas.
Potassium...	K	39,10	Marignac.
Silicium.....	Si	14,00	Marignac.
Sodium.....	Na	23,00	Pelouze.
Soufre.....	S	16,00	Erdmann et Marchand.
Strontium...	Sr	43,75	Marignac, Dumas.
Zinc.....	Zn	32,75	Dumas.

II

TABLE DES MULTIPLICATEURS CHIMIQUES.

TROUVÉ.	MULTIPLIC.	LOGARITH.	CHERCHÉ.
Aluminium.			
Alumine..... Al ² O ³	0,5340	̄1.72752	Aluminium 2Al
Ammonium.			
Chlorhydrate d'ammoniaque. H ³ N, HCl	0,3178	̄1.50210	Ammoniaque H ³ N
Chloroplatinate d'ammoniaq. H ³ N, HCl, PtCl ²	0,0761	̄2.88137	Ammoniaque H ³ N
Chloroplatinate d'ammoniaq. H ³ N, HCl, PtCl ²	0,1164	̄1.06589	Oxyde d'ammonium H ⁴ NO
Antimoine.			
Oxyde d'antimoine..... SbO ³	0,8356	̄1.92201	Antimoine Sb
Antimoine..... Sb	1,1967	0.07799	Oxyde d'antimoine SbO ³
Sulfure d'antimoine..... SbS ³	0,8588	̄1.93390	Oxyde d'antimoine SbO ³
Antimoniate d'oxyde d'antim. SbO ³ , SbO ⁵	0,9481	̄1.97683	Oxyde d'antimoine 2SbO ³
Argent.			
Oxyde d'argent..... AgO	0,9310	̄1.96896	Argent Ag
Argent..... Ag	1,0741	0.03104	Oxyde d'argent AgO
Chlorure d'argent..... AgCl	0,7526	̄1.87657	Argent Ag
Cyanure d'argent..... AgC ² N	0.8060	̄1.90632	Argent Ag
Sulfure d'argent..... AgS	0,8710	̄1.94000	Argent Ag
Arsenic.			
Acide arsénieux..... AsO ³	0,7576	̄1.87943	Arsenic As

TROUVÉ.	MULTIPLIC.	LOGARITH.	CHERCHÉ.
Arsenic (suite).			
Acide arsénique..... AsO ⁵	0,6522	1̄.81436	Arsenic As
Acide arsénique..... AsO ⁵	0,8609	1̄.93494	Acide arsénieux AsO ³
Sulfure d'arsenic..... AsS ²	0,8049	1̄.90573	Acide arsénieux AsO ³
Sulfure d'arsenic..... AsS ³	0,9350	1̄.97079	Acide arsénique AsO ⁵
Arséniate ammoniac-magnésien. 2MgO) AsO ⁵ ,HO H ⁴ NO)	0,6021	1̄.77967	Acide arsénique AsO ⁵
Azote.			
Chloroplatinate d'ammoniaq. H ³ N,HCIPICI ²	0,0627	2̄.79704	Azote N
Platine..... Pt	0,1416	1̄.15093	Azote N
Sulfate de baryte..... BaO,SO ³	0,4635	1̄.66606	Acide nitrique NO ⁵
Cyanure d'argent..... AgC ² N	0,1940	1̄.28787	Cyanogène C ² N
Cyanure d'argent..... AgC ² N	0,2015	1̄.30426	Acide cyanhydrique C ² NH
Baryum.			
Baryte..... BaO	0,8954	1̄.95203	Baryum Ba
Sulfate de baryte..... BaO,SO ³	0,6566	1̄.81733	Baryte BaO
Carbonate de baryte..... BaO,CO ²	0,7766	1̄.89022	Baryte BaO
Fluosilicate de baryte..... BaFl,SiFl ²	0,5484	1̄.73909	Baryte BaO
Bismuth.			
Oxyde de bismuth..... BiO ³	0,8991	1̄.95383	Bismuth Bi
Bore.			
Acide borique..... BO ³	0,3143	1̄.49732	Bore B

TROUVÉ.	MULTIPLIC.	LOGARITH.	CHERCHÉ.
Brome. Bromure d'argent..... AgBr	0,4255	$\bar{1}.62893$	Brome Br
Cadmium. Oxyde de cadmium..... CdO	0,8750	$\bar{1}.94201$	Cadmium Cd
Calcium. Oxyde de calcium..... CaO Sulfate de chaux..... CaO,SO ³ Carbonate de chaux..... CaO,CO ²	0,7143 0,4118 0,5600	$\bar{1}.85387$ $\bar{1}.61465$ $\bar{1}.74619$	Calcium Ca Oxyde de calcium CaO Oxyde de calcium CaO
Carbone. Acide carbonique..... CO ² Carbonate de chaux..... CaO,CO ²	0,2727 0,4400	$\bar{1}.43573$ $\bar{1}.64345$	Carbone C Acide carbonique CO ²
Chlore. Chlorure d'argent..... AgCl Chlorure d'argent..... AgCl	0,2474 0,2543	$\bar{1}.39338$ $\bar{1}.40544$	Chlore Cl Acide chlorhydrique HCl
Chrome. Oxyde de chrome..... Cr ² O ³ Oxyde de chrome..... Cr ² O ³ Chromate de plomb..... PbO,Cr ² O ³	0,6907 1,3093 0,3130	$\bar{1}.83930$ 0.11703 $\bar{1}.49554$	Chrome 2Cr Acide chromique 2CrO ³ Acide chromique CrO ³
Cobalt. Cobalt..... Co	1,2712	0.10421	Oxyde de cobalt CoO

TROUVÉ.	MULTIPLIC.	LOGARITH.	CHERCHÉ.
Cuivre. Oxyde de cuivre..... CuO	0,7985	$\bar{1}.90227$	Cuivre Cu
Étain. Acide stannique..... SnO ²	0,7867	$\bar{1}.89579$	Étain Sn
Acide stannique..... SnO ²	0,8933	$\bar{1}.95101$	Protoxyde d'étain SnO
Fer. Sesquioxyde de fer..... Fe ² O ³	0,7000	$\bar{1}.84510$	Fer 2Fe
Sesquioxyde de fer..... Fe ² O ³	0,9000	$\bar{1}.95424$	Protoxyde de fer 2FeO
Fluor. Fluorure de calcium..... CaFl	0,4872	$\bar{1}.68769$	Fluor Fl
Fluorure de silicium..... SiFl ²	0,7308	$\bar{1}.86378$	Fluor 2Fl
Hydrogène. Eau..... HO	0,1111	$\bar{1}.04576$	Hydrogène H
Iode. Iodure d'argent..... AgI	0,5404	$\bar{1}.73273$	Iode I
Iodure de palladium..... PdI	0,7011	$\bar{1}.84580$	Iode I
Magnésium Magnésie..... MgO	0,6098	$\bar{1}.78516$	Magnésium Mg
Sulfate de magnésie..... MgO,SO ³	0,3388	$\bar{1}.52999$	Magnésie MgO
Pyrophosphate de magnésie. 2MgO,PO ⁵	0,3661	$\bar{1}.56356$	Magnésie 2MgO

TROUVÉ.	MULTIPLIC.	LOGARITH.	CHERCHÉ.
Manganèse.			
Protoxyde de manganèse... MnO	0,7746	$\bar{1}.88910$	anè Mu
Oxydemanganoso-manganiq. Mn ³ O ⁵	0,7205	$\bar{1}.85764$	Manganèse 3Mn
Sesquioxyde de manganèse. Mn ² O ³	0,6962	$\bar{1}.84273$	Manganèse 2Mn
Sulfate de manganèse..... MnO,SO ³	0,4702	$\bar{1}.67228$	Protoxydede manganèse MnO
Mercure.			
Mercure..... Hg ²	1,0400	0.01703	Oxydule de mercure Hg ² O
Mercure..... Hg	1,0800	0.03342	Oxyde de mercure HgO
Protochlorure de mercure.. Hg ² Cl	0,8493	$\bar{1}.92904$	Mercure 2Hg
Sulfure de mercure..... HgS	0,8621	$\bar{1}.93554$	Mercure Hg
Nickel.			
Oxyde de nickel..... NiO	0,7867	$\bar{1}.89579$	Nickel Ni
Oxygène.			
Alumine..... Al ² O ³	0,4660	$\bar{1}.66840$	Oxygène 30
Oxyde d'antimoine..... SbO ³	0,1644	$\bar{1}.21586$	Oxygène 30
Oxyde d'argent..... AgO	0,0690	$\bar{2}.83863$	Oxygène 0
Acide arsénieux..... AsO ⁵	0,2424	$\bar{1}.38457$	Oxygène 30
Acide arsénique..... AsO ⁵	0,3478	$\bar{1}.54136$	Oxygène 50
Oxyde de baryum..... BaO	0,1046	$\bar{1}.01943$	Oxygène 0
Oxyde de bismuth..... BiO ⁵	0,1008	$\bar{1}.00363$	Oxygène 30
Oxyde de cadmium..... CdO	0,1250	$\bar{1}.09691$	Oxygène 0
Chaux..... CaO	0,2857	$\bar{1}.45593$	Oxygène 0

TROUVÉ.	MULTIPLIC.	LOGARITH.	CHERCHÉ.
Oxygène (suite).			
Protoxyde de cobalt..... CoO	0,2133	$\bar{1}.32906$	Oxygène 0
Oxyde de chrome..... Cr ² O ³	0,3093	$\bar{1}.49035$	Oxygène 30
Oxyde de cuivre..... CuO	0,2015	$\bar{1}.30430$	Oxygène 0
Oxyde d'étain..... SnO	0,1194	$\bar{1}.07702$	Oxygène 0
Acide stannique..... SnO ²	0,2133	$\bar{1}.32906$	Oxygène 20
Protoxyde de fer..... FeO	0,2222	$\bar{1}.34679$	Oxygène 0
Sesquioxyde de fer..... Fe ² O ³	0,3000	$\bar{1}.47712$	Oxygène 30
Eau..... HO	0,8889	$\bar{1}.94885$	Oxygène 0
Magnésie..... MgO	0,3902	$\bar{1}.59134$	Oxygène 0
Protoxyde de manganèse... MnO	0,2254	$\bar{1}.35286$	Oxygène 0
Oxydemanganoso-manganiq. Mn ³ O ⁴	0,2795	$\bar{1}.44634$	Oxygène 40
Sesquioxyde de manganèse. Mn ² O ³	0,3038	$\bar{1}.48258$	Oxygène 30
Oxydule de mercure..... Hg ² O	0,0385	$\bar{2}.58503$	Oxygène 0
Oxyde de mercure..... HgO	0,0741	$\bar{2}.86967$	Oxygène 0
Oxyde de nickel..... NiO	0,2133	$\bar{1}.32906$	Oxygène 0
Oxyde de plomb..... PbO	0,0717	$\bar{2}.85582$	Oxygène 0
Oxyde de potassium..... KO	0,1702	$\bar{1}.23099$	Oxygène 0
Silice..... SiO ²	0,5333	$\bar{1}.72700$	Oxygène 20
Oxyde de sodium..... NaO	0,2581	$\bar{1}.41173$	Oxygène 0
Oxyde de strontium..... SrO	0,1546	$\bar{1}.18918$	Oxygène 0
Oxyde de zinc..... ZnO	0,1963	$\bar{1}.29296$	Oxygène 0

TROUVÉ.	MULTIPLIC.	LOGARITH.	CHERCHÉ.
Phosphore.			
Acide phosphorique..... PO ⁵	0,4366	$\bar{1}.64010$	Phosphore P
Pyrophosphate de magnésie. 2MgO, PO ⁵	0,6339	$\bar{1}.80204$	Acide phosphorique PO ⁵
Phosphate de fer..... 2Fe ² O ³ , 3PO ⁵	0,5710	$\bar{1}.75667$	Acide phosphorique 3PO ⁵
Phosphate de fer..... Fe ² O ³ PO ⁵	0,4702	$\bar{1}.67228$	Acide phosphorique PO ⁵
Phosphate d'argent..... 3AgO, PO ⁵	0,1695	$\bar{1}.22905$	Acide phosphorique PO ⁵
Pyrophosphate d'argent.... 2AgO, PO ⁵	0,2343	$\bar{1}.36982$	Acide phosphorique PO ⁵
Plomb.			
Oxyde de plomb..... PbO	0,9283	$\bar{1}.96767$	Plomb Pb
Sulfate de plomb..... PbO, SO ³	0,7360	$\bar{1}.86686$	Oxyde de plomb PbO
Chlorure de plomb..... PbCl	0,8040	$\bar{1}.90526$	Oxyde de plomb PbO
Chlorure de plomb..... PbCl	0,7446	$\bar{1}.87193$	Plomb Pb
Sulfure de plomb..... PbS	0,9330	$\bar{1}.96990$	Oxyde de plomb PbO
Potassium.			
Potasse..... KO	0,8298	$\bar{1}.91896$	Potassium K
Sulfate de potasse..... KO, SO ³	0,5402	$\bar{1}.73258$	Potasse KO
Nitrate de potasse..... KO, NO ⁵	0,4653	$\bar{1}.66778$	Potasse KO
Chlorure de potassium..... KCl	0,5235	$\bar{1}.71890$	Potassium K
Chlorure de potassium..... KCl	0,6309	$\bar{1}.79994$	Potasse KO
Chloroplatinate de potasse.. KCl, PtCl ²	0,1923	$\bar{1}.28400$	Potasse KO
Chloroplatinate de potasse.. KCl, PtCl ²	0,3018	$\bar{1}.18406$	Chlorure de potassium KCl

TROUVÉ.	MULTIPLIC.	LOGARITH.	CHERCHÉ.
Silicium.			
Silice..... SiO ²	0,4667	$\bar{1}.66901$	Silicium Si
Sodium.			
Soude..... NaO	0,7419	$\bar{1}.87037$	Sodium Na
Sulfate de soude..... NaO,SO ³	0,4366	$\bar{1}.64010$	Soude NaO
Nitrate de soude..... NaO,NO ³	0,3647	$\bar{1}.56194$	Soude NaO
Chlorure de sodium..... NaCl	0,3932	$\bar{1}.59457$	Sodium Na
Chlorure de sodium.... . NaCl	0,5299	$\bar{1}.72420$	Soude NaO
Carbonate de soude..... NaO,CO ²	0,5849	$\bar{1}.76708$	Soude NaO
Soufre.			
Sulfate de baryte..... BaO,SO ³	0,1373	$\bar{1}.13779$	Soufre S
Sulfate de baryte..... BaO,SO ³	0,3433	$\bar{1}.53573$	Acide sulfurique SO ³
Sulfure d'arsenic..... AsS ³	0,3902	$\bar{1}.59133$	Soufre 3S
Strontium.			
Strontiane..... SrO	0,8454	$\bar{1}.92707$	Strontium Sr
Sulfate de strontiane..... SrO,SO ³	0,5640	$\bar{1}.75130$	Strontiane SrO
Carbonate de strontiane.... SrO,CO ²	0,7001	$\bar{1}.84515$	Strontiane SrO
Zinc.			
Oxyde de zinc..... ZnO	0,8037	$\bar{1}.90508$	Zinc Zn

III

TABLE POUR LA RÉDUCTION A ZÉRO DES HAUTEURS BAROMÉTRIQUES.

H	<i>k</i>	<i>k'</i>	H	<i>k</i>	<i>k'</i>
780	0,140	0,126	735	0,132	0,119
775	0,139	0,125	730	0,131	0,118
770	0,138	0,124	725	0,130	0,117
765	0,138	0,123	720	0,129	0,116
760	0,137	0,122	715	0,129	0,115
755	0,136	0,122	710	0,128	0,114
750	0,135	0,121	705	0,127	0,113
745	0,134	0,120	700	0,126	0,113
740	0,133	0,119	695	0,125	0,112

IV

TABLE DES TENSIONS DE LA VAPEUR D'EAU

d'après M. Regnault.

TEMPÉR.	TENSION en millimèt.	DIFFÉR. p. 110° de degré.	TEMPÉR.	TENSION en millimèt.	DIFFÉR. [p. 110°] de degré.	TEMPÉR.	TENSION en millimèt.	DIFFÉR. p. 110° de degré.
0	4,6		12	10,5		24	22,2	
1	4,9	0,03	13	11,2	0,07	25	23,6	0,14
2	5,3	0,04	14	11,9	0,07	26	25,0	0,14
3	5,7	0,04	15	12,7	0,08	27	26,5	0,15
4	6,1	0,04	16	13,5	0,08	28	28,1	0,16
5	6,5	0,04	17	14,5	0,09	29	29,8	0,17
6	7,0	0,05	18	15,3	0,09	30	31,5	0,17
7	7,5	0,05	19	16,3	0,10	31	33,4	0,19
8	8,0	0,05	20	17,4	0,11	32	35,4	0,20
9	8,6	0,06	21	18,5	0,11	33	37,4	0,20
10	9,2	0,06	22	19,7	0,12	34	39,6	0,22
11	9,8	0,06	23	20,9	0,12	35	41,8	0,22
12	10,5	0,07	24	22,2	0,13	36	44,2	0,24

V

TABLE DES VALEURS DE $1+0,00367.t$.

t°	$1+0,00367.t$	LOGARITH.	DIFF.	t°	$1-0,00367.t$	LOGARITH.	DIFF.
0	1,00000	0,00000		15	1,05505	0,02327	
1	1,00367	0,00159	159	16	1,05872	0,02478	151
2	1,00734	0,00317	158	17	1,06239	0,02628	150
3	1,01101	0,00475	158	18	1,06606	0,02778	150
4	1,01468	0,00633	158	19	1,06973	0,02927	149
5	1,01835	0,00790	157	20	1,07340	0,03076	149
6	1,02202	0,00946	156	21	1,07707	0,03224	148
7	1,02569	0,01102	156	22	1,08074	0,03372	148
8	1,02936	0,01257	155	23	1,08441	0,03519	147
9	1,03303	0,01411	154	24	1,08808	0,03666	147
10	1,03670	0,01565	154	25	1,09175	0,03812	146
11	1,04037	0,01718	153	26	1,09542	0,03958	146
12	1,04404	0,01871	153	27	1,09909	0,04003	145
13	1,04771	0,02024	153	28	1,10276	0,04248	145
14	1,05138	0,02176	152	29	1,10643	0,04392	144
15	1,05505	0,02327	151	30	1,11010	0,04536	144

VI

TABLE DE COMPARAISON DES THERMOMÈTRES A AIR ET A MERCURE
d'après M. Regnault.

THERMOM. à mercure.	THERMOMÈTRE A AIR.		THERMOM. à mercure.	THERMOMÈTRE A AIR	
	en cristal de Choisy-le-Roi	en verre ordinaire		en cristal de Choisy-le-Roi	en verre ordinaire
100°	100°00	100°00	230°	227°91	230°15
110	109,95	110,02	240	237,55	240,10
120	119,88	120,05	250	247,13	249,95
130	129,80	130,09	260	256,71	259,80
140	139,73	140,15	270	266,27	269,63
150	149,60	150,20	280	275,77	279,49
160	159,49	160,26	290	285,20	289,22
170	169,36	170,32	300	294,61	298,95
180	179,21	180,37	310	303,99	308,60
190	189,01	190,35	320	313,29	318,26
200	198,78	200,30	330	322,51	327,74
210	208,51	210,25	340	331,61	337,17
220	218,23	220,20	350	340,62	346,36

VII

TABLE POUR L'ÉVALUATION DES TEMPÉRATURES ÉLEVÉES
d'après M. Pouillet.

COULEUR que prend le platine.	TEMPÉRATURE correspondante.	COULEUR que prend le platine.	TEMPÉRATURE correspondante.
Rouge naissant...	525°	Orangé foncé....	1100°
Rouge sombre...	700	Orangé clair.....	1200
Cerise naissant...	800	Blanc.....	1300
Cerise.....	900	Blanc soudant....	1400
Cerise clair.....	1000	Blanc éblouissant.	1500

VIII

TABLE DES DENSITÉS ET DES VOLUMES DE L'EAU
d'après M. Despretz.

TEMPÉR.	VOLUMES.	DENSITÉS.	TEMPÉR.	VOLUMES.	DENSITÉS.
0°	1,0001260	0,999873	18	1,00139	0,998612
1	1,0000730	0,999927	19	1,00158	0,998422
2	1,0000331	0,999966	20	1,00179	0,998213
3	1,0000083	0,999999	21	1,00200	0,998004
4	1	1	22	1,00222	0,997784
5	1,0000082	0,999999	23	1,00244	0,997566
6	1,0000309	0,999969	24	1,00271	0,997297
7	1,0000708	0,999929	25	1,00293	0,997078
8	1,0001216	0,999878	26	1,00321	0,996800
9	1,0001879	0,999812	27	1,00345	0,996562
10	1,0002684	0,999731	28	1,00374	0,996274
11	1,0003598	0,999640	29	1,00403	0,995986
12	1,0004724	0,999527	30	1,00433	0,995688
13	1,0005862	0,999414	31	1,00463	0,995391
14	1,0007146	0,999285	32	1,00494	0,995084
15	1,0008751	0,999125	33	1,00525	0,994777
16	1,0010215	0,998979	34	1,00555	0,994480
17	1,0012067	0,998794	35	1,00593	0,994104

IX

TABLE DONNANT LE POIDS D'UN CENTIMÈTRE CUBE D'AIR

 $a = 0^{\text{gr}},0012932$ à 0° et à 760^{mm} .

TEMPÉR.	LOGARITHME a pour 760^{mm} .	DIFFÉR.	TEMPÉR.	LOGARITHME a pour 760^{mm} .	DIFFÉR.
0°	$\bar{3}.11167$		15°	$\bar{3}.08840$	
1	$\bar{3}.11008$	159	16	$\bar{3}.08689$	151
2	$\bar{3}.10850$	158	17	$\bar{3}.08539$	150
3	$\bar{3}.10692$	158	18	$\bar{3}.08389$	150
4	$\bar{3}.10534$	158	19	$\bar{3}.08240$	149
5	$\bar{3}.10377$	157	20	$\bar{3}.08091$	149
6	$\bar{3}.10221$	156	21	$\bar{3}.07943$	148
7	$\bar{3}.10065$	156	22	$\bar{3}.07795$	148
8	$\bar{3}.09910$	155	23	$\bar{3}.07648$	147
9	$\bar{3}.09756$	154	24	$\bar{3}.07501$	147
10	$\bar{3}.09602$	154	25	$\bar{3}.07355$	146
11	$\bar{3}.09449$	153	26	$\bar{3}.07209$	146
12	$\bar{3}.09296$	153	27	$\bar{3}.07064$	145
13	$\bar{3}.09143$	153	28	$\bar{3}.06919$	145
14	$\bar{3}.08991$	152	29	$\bar{3}.06775$	144
15	$\bar{3}.08840$	151	30	$\bar{3}.03631$	144

CORRECTION A FAIRE SUBIR AUX LOGARITHMES PRÉCÉDENTS

QUAND LA PRESSION DIFFÈRE DE 760^{mm} .

MILLIM.	CORRECTION additive au-dessus et soustractive au-dessous de 760.	MILLIM.	CORRECTION additive au-dessus et soustractive au-dessous de 760.	MILLIM.	CORRECTION additive au-dessus et soustractive au-dessous de 760.
1	0,00057	4	0,00228	7	0,00399
2	0,00114	5	0,00285	8	0,00456
3	0,00171	6	0,00342	9	0,00513

X

TABLE DES POIDS SPÉCIFIQUES ET ABSOLUS DES GAZ ET DES VAPEURS.

NOMS DES GAZ ET DES VAPEURS.	DENSITÉ.	POIDS DU LITRE.
		grammes.
Air atmosphérique.....	1	1,2932
Acide carbonique.....	1,5202	1,9658
— chlorhydrique.....	1,2612	1,6310
— sulfureux.....	2,2112	2,8596
Ammoniaque.....	0,5896	0,7625
Azote.....	0,9713	1,2561
Bioxyde d'azote.....	1,0385	1,3430
Chlore.....	2,4531	3,1725
Cyanogène.....	1,8005	2,3284
Gaz des marais.....	0,5531	0,7153
Gaz oléfiant.....	0,9677	1,2515
Hydrogène.....	0,0692	0,0895
Hydrogène sulfuré.....	1,1749	1,5194
Oxyde de carbone.....	0,9674	1,2511
Oxygène.....	1,1056	1,4298
Protoxyde d'azote.....	1,5241	1,9710
Vapeur de carbone.....	0,8292	1,0723
— de brome.....	5,4108	6,9973
— d'eau.....	0,6221	0,8045
— d'iode.....	8,7827	11,3579
— de phosphore.....	4,2842	5,5404
— de soufre.....	6,6336	8,5787

FIN

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	1
Marche de l'analyse quantitative, 3.	

PREMIÈRE PARTIE

INSTRUMENTS, APPAREILS ET OPÉRATIONS.

I. — BALANCE, POIDS, PESÉES.....	8
Balance, 8; poids, 14; pesées, 16.	
II. — MESURE DU VOLUME DES LIQUIDES ET DES GAZ.....	20
Jaugeage d'un vase, 21; matras jaugés, 24; éprouvettes graduées, 26; tubes gradués, 26; pipettes jaugées, 27; burettes, 29; mesure des gaz, 33; manière de nettoyer le mercure des cuves, 36.	
III. — DÉTERMINATION DES DENSITÉS.....	37
Aréomètres, 38; usage des aréomètres; 50; méthode exacte pour déterminer la densité des liquides, 52.	
IV. — DIVISION MÉCANIQUE DES CORPS.....	58
Pulvérisation, 58; tamisage, 60; porphyrisation et lévigation, 61.	
V. — DESSICCATION DES CORPS.....	62
Dessiccation à la température ordinaire, 63; dessiccation à l'é-	

tuve, 64; dessiccation à chaud dans un courant d'air sec, 65; dessiccation à chaud dans le vide, 66; dessiccation à la chaleur rouge, 68.	
VI. — DÉTERMINATION DE L'EAU DE CRISTALLISATION ET DE L'EAU DE COMBINAISON DES CORPS.....	68
Dosage de l'eau par perte, 68; dosage direct de l'eau, 69.	
VII. — DISSOLUTION.....	72
VIII. — ATTAQUE PAR LES FONDANTS.....	76
Lampes, 80; appareils à gaz, 87.	
IX. — ÉVAPORATION.....	92
Évaporation à feu nu, 95; évaporation au bain de sable, 99; évaporation au bain-marie, 101; dessiccation et pesée du résidu d'une évaporation à siccité, 101.	
X. — PRÉCIPITATION ET TRAITEMENT DES PRÉCIPITÉS.....	103
Décantation, 111; filtration, 113; filtres, entonnoirs et supports, 116; règles relatives aux filtrations, 118; lavage des précipités, 121; dessiccation des précipités, 128; calcination des précipités et incinération des filtres, 132.	

DEUXIÈME PARTIE

ANALYSE MINÉRALE.

I

DOSAGE ET SÉPARATION DES MÉTAUX OU BASES.

Métaux du premier groupe.....	137
Or	137
DOSAGE. — Réduction par le sulfate de protoxyde de fer, 138; par l'acide oxalique et les oxalates, 139; réduction du sulfure d'or par la chaleur, 139.	
Platine	140
DOSAGE. — Dosage à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque, 140; à l'état de chloroplatinate de potassium, 142; dosage par le sulfure de platine, 143; dosage par la calcination, 144.	
SÉPARATION. — Platine et or, 144.	

TABLE DES MATIÈRES.

	737
Étain	146
DOSAGE. — Oxydation par l'acide nitrique, 146; précipitation par l'hydrogène sulfuré, 146; attaque de l'acide stannique naturel, 148; volatilisation du chlorure d'étain, 148.	
Antimoine	149
DOSAGE. — Dosage à l'état de sulfure, 149; détermination de la composition du sulfure d'antimoine, 150 et 151; dosage à l'état d'antimoniate d'oxyde, 152.	
SÉPARATION. — Étain et antimoine, 154 et 155.	
Arsenic	156
DOSAGE. — Dosage à l'état d'arséniate de plomb, 157; à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, 158; à l'état d'arséniate de fer, 159; à l'état de sulfure, 161; dosage indirect, 163; par les liqueurs titrées, 164.	
SÉPARATION. — Acide arsénieux et acide arsénique, 165; arsenic et étain, 166 et 169; arsenic et antimoine, 170, 171, 172, 173 et 174; arsenic, antimoine et étain, 174.	
Métaux du deuxième groupe	175
Plomb	175
DOSAGE. — Précipitation par l'oxalate d'ammoniaque, 176; par le carbonate d'ammoniaque, 176; dosage à l'état de sulfate, 176; à l'état de sulfure, 178; à l'état de chromate, 179; à l'état de chlorure, 179; dosage du plomb dans les sels organiques, 180 et 181.	
Argent	181
DOSAGE. — Dosage à l'état de chlorure, 181; à l'état de sulfure, 183; à l'état de cyanure, 184; à l'état métallique, 184 et 185.	
SÉPARATION. — Plomb et argent, par voie humide, 185 et 186; par la coupellation, 234 et suiv.	
Mercure	187
DOSAGE. — Dosage à l'état métallique, 187; à l'état de protochlorure, 190; à l'état de sulfure, 191; à l'état d'oxyde, 192.	
SÉPARATION. — Mercure et plomb, 193; analyse d'un mélange de cinabre, de bioxyde de mercure et de minium, 194; mercure et argent, 195; mercure au minimum et mercure au maximum, 196.	
Cadmium	197
DOSAGE. — Dosage à l'état d'oxyde, 197; à l'état de sulfure, 198.	

SÉPARATION. — Cadmium et plomb, 198; cadmium et argent, 199; cadmium et mercure, 199.	
Cuivre	200
DOSAGE. — Précipitation directe de l'oxyde de cuivre, 200; précipitation du cuivre à l'état de sulfure, 202; dosage à l'état de sulfocyanure, 203; dosage indirect, 203; dosage par les liqueurs titrées, 204.	
SÉPARATION. — Cuivre et plomb, 206; cuivre et argent, 206, 240 et 246; cuivre et mercure, 207; cuivre et cadmium, 208.	
Bismuth	208
DOSAGE. — Précipitation par le carbonate d'ammoniaque, 209; par l'hydrogène sulfuré, 209; dosage par calcination, 210; dosage à l'état de phosphate, 209.	
SÉPARATION. — Bismuth et plomb, 210 et 211; bismuth et argent, 211 et 212; bismuth et mercure, 212; bismuth et cuivre, 213 et 214; bismuth et cadmium, 214.	
Séparation de tous les métaux du deuxième groupe.....	214
Séparation des métaux du premier groupe d'avec les métaux du deuxième groupe	215
A. — MÉTHODE GÉNÉRALE, 215, 216 et 217.	
B. — MÉTHODES SPÉCIALES.— Or et argent, 217, 218 et 219; platine et argent, 219; or, platine et argent, 220; or, plomb et bismuth, 221; or et mercure, 222; or et cuivre, 222; étain et plomb (soudure des plombiers, etc.), 222; étain et mercure, 222; étain et cuivre (bronze, métal des cloches, etc.), 223 et 224; étain, plomb et bismuth, 224.	
Antimoine et plomb (caractères d'imprimerie), 225.	
Séparation des métaux dont les chlorures sont fixes d'avec ceux dont les chlorures sont volatils, 226.	
Coupeellation, 234 et suiv.; méthode de Gay-Lussac pour le dosage de l'argent par les liqueurs titrées, 246 et suiv.	
Métaux du troisième groupe.....	252
Nickel	252
DOSAGE. — Précipitation par la potasse, 252; par le sulfhydrate d'ammoniaque, 253; dosage par la calcination du nitrate, 254; dosage à l'état de pyrophosphate, 254 et suiv.	
Cobalt	255
DOSAGE. — Précipitation par la potasse, 255; par l'acide oxalique, 257; par le sulfhydrate d'ammoniaque, 258; dosage à	

l'état d'oxyde intermédiaire, 258; à l'état de sulfate, 259; dosage à l'état de pyrophosphate, 711 et suiv.

SÉPARATION. — Nickel et cobalt, 259, 261, 263 et 265.

Fer 265

DOSAGE. — Précipitation par l'ammoniaque ou par la potasse, 266; par le sulfhydrate d'ammoniaque, 267; par le succinate d'ammoniaque, 268; dosage par la calcination, 269; dosage indirect, 270; par les liqueurs titrées, 272.

SÉPARATION. — Fer au minimum et fer au maximum, 275, 276, 278, 279 et 280; fer, nickel et cobalt, 281 et 282; fer et cobalt, 282.

Zinc 283

DOSAGE. — Précipitation par le carbonate de soude, 283; par le sulfhydrate d'ammoniaque, 284; par l'hydrogène sulfuré, 285; dosage par la calcination, 286.

SÉPARATION. — Zinc et nickel, 286 et 287; zinc et cobalt, 287; zinc, nickel et cobalt, 288; zinc et fer, 289.

Séparation du zinc d'avec tous les métaux du troisième groupe, 289.

Manganèse 290

DOSAGE. — Précipitation par le carbonate de soude, 291; par le sulfhydrate d'ammoniaque, 292.

SÉPARATION. — Manganèse et nickel, 293 et 294; manganèse et cobalt, 294; manganèse, nickel et cobalt, 294 et 295; manganèse et fer, 296; manganèse et zinc, 296; manganèse, nickel, cobalt, fer et zinc, 296.

Aluminium 297

DOSAGE. — Précipitation par l'ammoniaque, 297; par le sulfhydrate d'ammoniaque, 298; par l'hyposulfite de soude, 298

SÉPARATION. — Alumine, nickel et cobalt, 300; alumine et fer, 301, 302 et 304; alumine et zinc, 306; alumine et manganèse, 306 et 307; alumine et tous les métaux du troisième groupe, 307.

Chrome 308

DOSAGE. — Précipitation par l'ammoniaque, 309; dosage à l'état de chromate, 309.

SÉPARATION. — Chrome, nickel, cobalt, zinc et manganèse, 310; chrome et fer, 310, 311 et 312; chrome et alumine, 312, 313 et 716; chrome et métaux du troisième groupe, 314.

Analyse d'un mélange contenant tous les métaux du troisième groupe.....	314
Séparation des métaux du troisième groupe d'avec les métaux du premier et du deuxième groupe.....	317
A. — MÉTHODE GÉNÉRALE, 317.	
B. — MÉTHODES SPÉCIALES. — Or et métaux du troisième groupe, 319; platine, nickel, cobalt, fer, zinc et manganèse, 319; étain et métaux du troisième groupe, 319; antimoine et métaux du troisième groupe, 320; arsenic et métaux du troisième groupe, 320; arsenic et fer, 321; étain, antimoine, arsenic, nickel et cobalt, 321.	
Argent et métaux du troisième groupe, 321; mercure et métaux du troisième groupe, 322; cuivre et zinc (laiton), 322, 323, 326 et 715; cadmium, nickel, zinc et manganèse, 326.	
Métaux du quatrième groupe.....	327
Baryum	327
DOSAGE. — Précipitation par l'acide sulfurique, 328; par le carbonate d'ammoniaque, 329.	
Strontium	330
DOSAGE. — Précipitation par l'acide sulfurique, 331; par le carbonate d'ammoniaque, 331.	
SÉPARATION. — Strontiane et baryte, 332 et 333.	
Calcium	333
DOSAGE. — Précipitation par l'acide sulfurique, 335; par le carbonate d'ammoniaque, 335; par l'oxalate d'ammoniaque, 335 et 338.	
SÉPARATION. — Chaux et baryte, 338; chaux et strontiane, 339; baryte, strontiane et chaux, 340.	
Magnésium	341
DOSAGE. — Dosage à l'état de sulfate, 341; à l'état de pyrophosphate de magnésie, 342; précipitation par le carbonate de potasse, 344.	
SÉPARATION. — Magnésie et baryte, 345; magnésie et strontiane, 345; magnésie et chaux, 345; baryte, strontiane, chaux et magnésie, 346.	
Séparation des métaux du quatrième groupe d'avec les métaux du premier et du deuxième groupe.....	346
A. — MÉTHODE GÉNÉRALE, 346.	

B. — MÉTHODES SPÉCIALES. — Or et terres alcalines, 347; étain, antimoine, arsenic et terres alcalines, 347; arsenic et terres alcalines, 348.	
Argent et terres alcalines, 348; mercure et terres alcalines, 348.	
Séparation des métaux du quatrième groupe d'avec ceux du troisième.....	348
A. — MÉTHODE GÉNÉRALE, 348.	
B. — MÉTHODES SPÉCIALES. — Baryte, strontiane et métaux du troisième groupe, 349; nickel, cobalt, baryte, strontiane et chaux, 349; nickel, cobalt, zinc, strontiane et chaux, 350; nickel, cobalt et magnésie, 350; fer et terres alcalines, 351; zinc et terres alcalines, 351; manganèse et terres alcalines, 351; manganèse et magnésie, 351 et 352; alumine et magnésie, 353; alumine et terres alcalines, 353 et 355; chrome et terres alcalines, 356.	
Métaux du cinquième groupe.....	357
Potassium	357
DOSAGE. — Dosage à l'état de sulfate, 358; à l'état de nitrate, 360; à l'état de chlorure, 360; à l'état de chloroplatinate, 362.	
Sodium	363
DOSAGE. — Dosage à l'état de sulfate, 364; à l'état de nitrate, 365; à l'état de chlorure, 365; à l'état de carbonate, 365; dosage par la calcination, 365.	
SÉPARATION. — Sodium et potassium, 366 et 369.	
Ammonium	370
DOSAGE. — Dosage à l'état de chlorhydrate, 370; à l'état de chloroplatinate, 371; par les liqueurs titrées, 371.	
Procédés pour éliminer l'ammoniaque et la condenser dans un acide titré, 373, 374, 381 et 383.	
SÉPARATION. — Ammoniaque et potasse, 384 et 385; ammoniaque et soude, 386; potasse, soude et ammoniaque, 386.	
Séparation des métaux du cinquième groupe d'avec les métaux du premier et du deuxième groupe.....	387
A. — MÉTHODE GÉNÉRALE, 387.	
B. — MÉTHODES SPÉCIALES. — Or et alcalis, 387; étain, antimoine, arsenic et alcalis fixes, 387; plomb et alcalis, 387; argent et alcalis, 388; mercure et alcalis, 388.	
Séparation des métaux du cinquième groupe d'avec les métaux du troisième groupe.....	388

A. — MÉTHODE GÉNÉRALE, 388.

B. — MÉTHODES SPÉCIALES. — Nickel, cobalt et alcalis fixes, 389; fer et alcalis fixes, 390; zinc et alcalis, 390; manganèse et alcalis, 390; alumine et alcalis fixes, 390; alumine, chrome et alcalis fixes, 390.

Séparation des métaux du cinquième groupe d'avec les métaux du quatrième groupe..... 391

A. — MÉTHODE GÉNÉRALE, 391.

B. — MÉTHODES SPÉCIALES. — Baryte et alcalis fixes, 394; strontiane et alcalis, 394; chaux et alcalis, 394; magnésie et alcalis, 395, 396.

II

DOSAGE ET SÉPARATION DES ACIDES ET DES CORPS NON MÉTALLIQUES.

Acides du premier groupe..... 397

Acides de l'arsenic..... 397

DOSAGE, 397.

SÉPARATION, 398.

Acide chromique..... 398

DOSAGE. — Dosage à l'état d'oxyde de chrome, 398; à l'état de chromate de plomb, 399; dosage indirect, 399; par les liqueurs titrées, 400.

SÉPARATION D'AVEC LES BASES. — Acide chromique et métaux des deux premiers groupes, 402; analyse du chromate de plomb, 402.

Acide chromique et métaux du troisième groupe, 403; acide chromique et nickel, cobalt, fer ou zinc, 403; acide chromique et manganèse, 403; acide chromique et alumine, 403; acide chromique et oxyde de chrome, 404.

Acide chromique et métaux du quatrième groupe, 404.

Acide chromique et métaux du cinquième groupe, 404.

SÉPARATION D'AVEC LES ACIDES. — Acide chromique et acides de l'arsenic, 405.

Acide sulfurique..... 405

DOSAGE. — Dosage à l'état de sulfate de baryte, 406; par les liqueurs titrées, 406 et 407.

SÉPARATION D'AVEC LES BASES. — Sulfates solubles dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique, 408; acide sulfurique et plomb, 409; acide sulfurique et baryte, strontiane ou chaux, 409.

SÉPARATION D'AVEC LES ACIDES. — Acide sulfurique et acides du premier groupe, 410.

Acide phosphorique..... 411

DOSAGE. — Dosage à l'état de phosphate de plomb, 413; à l'état de phosphate de fer basique, 413; à l'état de pyrophosphate de magnésie, 414; par l'étain métallique, 415; à l'état de phosphate de bismuth, 703 et suiv.

SÉPARATION D'AVEC LES BASES. — Acide phosphorique et métaux du premier et du deuxième groupe, 416; acide phosphorique et nickel, cobalt, fer, zinc ou manganèse, 416.

Acide phosphorique et fer, 418; acide phosphorique et alumine, 419, 420 et 421; acide phosphorique et chrome, 422.

Acide phosphorique et baryte, strontiane ou chaux, 422; acide phosphorique et magnésie, 423; acide phosphorique et baryte, strontiane, chaux ou magnésie, 423 et 424.

Acide phosphorique et alcalis, 424; acide phosphorique et alcalis fixes, 425.

Séparation de l'acide phosphorique en présence de métaux appartenant à des groupes différents, 426; acide phosphorique, alcalis, terres alcalines et alumine, 426; acide phosphorique, alumine, fer et terres alcalines, 426; séparation de l'acide phosphorique en présence des terres alcalines et d'une grande quantité de fer, 427.

Procédés généraux pour la séparation de l'acide phosphorique d'avec les bases, 428, 431 et 707.

SÉPARATION D'AVEC LES ACIDES. — Acide phosphorique et acides de l'arsenic, 433; acide phosphorique et acide chromique, 433; acide phosphorique et acide sulfurique, 434.

Acide borique..... 434

DOSAGE, 434.

SÉPARATION D'AVEC LES BASES. — Acide borique et métaux du premier, du deuxième et du troisième groupe, 435.

Acide borique et baryte, strontiane ou chaux, 435; acide borique et magnésie, 435.

Acide borique et métaux du cinquième groupe, 436.

Procédé général pour séparer l'acide borique d'avec toutes les bases fixes, 436.

SÉPARATION D'AVEC LES ACIDES. — Acide borique et acides de l'arsenic, 437; acide borique et acide chromique, 437; acide borique et acide sulfurique, 437; acide borique et acide phosphorique, 437.	
Acide fluorhydrique	438
DOSAGE, 438.	
SÉPARATION D'AVEC LES BASES. — Fluorures solubles, 439; fluorures insolubles, 439.	
SÉPARATION D'AVEC LES ACIDES. — Fluor et acide chromique, 440; fluor et acide sulfurique, 441; fluor et acide phosphorique, 442 et 443; fluor et acide borique, 444.	
Acide oxalique	445
DOSAGE. — Dosage à l'état de carbonate de chaux, 445; par l'or réduit, 445; par l'acide carbonique, 446.	
SÉPARATION D'AVEC LES BASES. — 448.	
SÉPARATION D'AVEC LES ACIDES. — Acide oxalique et acides du premier groupe, 449; acide oxalique et acide phosphorique, 449.	
Acide carbonique	450
DOSAGE. — Dosage à l'état de carbonate de baryte, 450; par les liqueurs titrées, 451.	
SÉPARATION D'AVEC LES BASES, 456; élimination de l'acide carbonique par la calcination, 456; élimination par les acides forts, 421.	
SÉPARATION D'AVEC LES ACIDES. — Acide carbonique et acides du premier groupe, 459; acides carbonique et fluorhydrique, 459.	
Acide silicique	460
DOSAGE, 460.	
SÉPARATION D'AVEC LES BASES. — Silicates décomposables par les acides minéraux, 462; silicates indécomposables par les acides minéraux, 464; attaque par les carbonates alcalins, 464; par l'acide fluorhydrique, 466, 467 et 469; attaque par le fluorure de calcium et l'acide sulfurique, 470; par le carbonate de baryte, 471; par le carbonate de chaux, 471.	
SÉPARATION D'AVEC LES ACIDES. — Procédé général, 473; silice et fluor, 474; silice, fluor et acide phosphorique, 476 et 477.	
Acides du deuxième groupe.....	478
Acide sulfhydrique	478

DOSAGE. — Dosage à l'état de sulfure d'arsenic, 478; par les liqueurs titrées, 479.

SÉPARATION D'AVEC LES MÉTAUX. — Attaque des sulfures par voie humide, 481; par voie sèche, 484.

Acide chlorhydrique 485

DOSAGE. — Dosage à l'état de chlorure d'argent, 485; par les liqueurs titrées, 486; dosage du chlore libre, 487 et 488.

SÉPARATION D'AVEC LES MÉTAUX. — Chlorures solubles, 488; chlorures insolubles, 490.

SÉPARATION D'AVEC LES ACIDES. — Chlorures et sulfures, 491.

Acide bromhydrique 492

DOSAGE. — Dosage à l'état de bromure d'argent, 492; par les liqueurs titrées, 492; dosage du brome libre, 493.

SÉPARATION D'AVEC LES MÉTAUX, 494.

SÉPARATION D'AVEC LES ACIDES. — Bromures et sulfures, 494; brome et chlore, 494, 495, 497 et 498.

Acide iodhydrique 498

DOSAGE. — Dosage à l'état d'iodure d'argent, 498; précipitation par le nitrate de palladium, 499; dosage de l'iode libre, 500 et 502.

SÉPARATION D'AVEC LES MÉTAUX. — Iodures solubles, 503; iodures insolubles, 504.

SÉPARATION D'AVEC LES ACIDES. — Iodures et sulfures, 504; iode et chlore, 504; iode et brome, 505; iode, brome et chlore, 506 et 507.

Acide cyanhydrique 507

DOSAGE. — Dosage à l'état de cyanure d'argent, 507; par les liqueurs titrées, 508.

SÉPARATION D'AVEC LES MÉTAUX. — Cyanures solubles, 509; cyanures insolubles, 509; cyanures doubles, 510 et 511.

SÉPARATION D'AVEC LES ACIDES. — Acides cyanhydrique et sulfhydrique, 512; acides cyanhydrique et chlorhydrique, 512; cyanogène, chlore, brome et iode, 512.

Séparation des acides du deuxième groupe d'avec les acides du premier groupe 513

A. — MÉTHODE GÉNÉRALE, 513.

B. — MÉTHODES SPÉCIALES. — Acide sulfurique et acides du deuxième groupe, 514; acide phosphorique et acides du deuxième groupe, 514; acide oxalique et acides du deuxième

groupe, 514; hydrogène sulfuré et acides du premier groupe, 514; chlore et silicates, 515; chlorures et fluorures, 515; chlorures, fluorures et silicates, 516; sulfures et sulfates, 516; sulfures et silicates, 516.	
Analyse d'un mélange de sulfures, de carbonates, de sulfates et d'hyposulfites alcalins, 517.	
Acides du troisième groupe.....	519
Acide nitrique	519
DOSAGE. — Dosage à l'état de nitrate de baryte, 519.	
SÉPARATION D'AVEC LES BASES. — Acide nitrique et métaux du premier et du deuxième groupe, 520; acide nitrique et métaux du troisième groupe, 520; acide nitrique et métaux du quatrième groupe, 521; acide nitrique et métaux du cinquième groupe, 521; nitrates en général, 522, 523 et 524.	
Acide chlorique	524
DOSAGE, 524.	
SÉPARATION D'AVEC LES BASES. — Chlorates en général, 525.	
SÉPARATION D'AVEC LES ACIDES. — Acide chlorique et acide nitrique, 526.	
Séparation des acides du troisième groupe d'avec ceux du premier et du deuxième groupe.....	526
Chlorures et chlorates, 527; chlorures, nitrates et chlorates, 527.	

TROISIÈME PARTIE

ANALYSE ORGANIQUE.

Généralités.....	528
Principe de l'analyse élémentaire, 529.	

I

ANALYSE DES CORPS SOLIDES OU LIQUIDES.

Opérations et essais préliminaires.....	531
CARACTÈRES PHYSIQUES. — Cristallisation, 531; densité, 531; changements d'état, 532; point de fusion, 532; point d'ébullition, 534.	

ESSAIS QUALITATIFS, 538; azote, 540; soufre, 541 et 542; phosphore, 543; chlore, brome et iode, 543; métaux et substances minérales, 544.	
DESSICCATION, 544.	
Analyse élémentaire	546
Dosage du carbone et de l'hydrogène	546
Appareils et matières premières	547
Oxyde de cuivre, 547; chromate de plomb, 549; cuivre réduit par l'hydrogène, 549; tubes à combustion, 550; grille à combustion, 551; bouchons de liège et tubes de caoutchouc, 551; condenseur de l'eau, 552; condenseur de l'acide carbonique, 553.	
Pratique de l'analyse	555
Pesées, 555; apprêt des mélanges, 557; combustion, 559.	
Cas particuliers	567
Exposition des résultats	569
Dosage de l'azote	574
Méthode de M. Dumas, 574; méthode de MM. Varrentrapp et Will, 579; exemple, 582.	
Dosage du soufre	585
Oxydation du soufre par le salpêtre, 585; par l'acide nitrique, 587; par le permanganate de potasse, 587.	
Dosage du phosphore	588
Dosage du chlore	588
Dosage des métaux	591
Détermination des densités de vapeurs	594
Méthode de Gay-Lussac, 594; méthode de M. Dumas, 596; exemple du calcul d'une densité de vapeur, 604.	

II

ANALYSE DES GAZ.

Généralités	608
Corrections relatives au volume des gaz	609
Correction relative à la température, 609; correction relative à	

la pression, 611; correction relative à la tension de la vapeur d'eau, 612.	
Combustion eudiométrique.....	613
Analyse élémentaire des gaz définis.....	621
Analyse des mélanges gazeux.....	629
Emploi des réactifs absorbants, 629; combustion des mélanges gazeux, 633.	
Dosage et séparation des principaux gaz.....	636
Azote, 636; oxygène, 636; acide carbonique, 638; hydrogène sulfuré, 638; acide sulfureux, 639; acide chlorhydrique, 639; hydrogène, 639; oxyde de carbone, 640; gaz des marais, 641; gaz oléfiant, 641.	

QUATRIÈME PARTIE

ANALYSES SPÉCIALES.

I. — ANALYSE DES EAUX MINÉRALES.....	643
Détermination des gaz spontanément émis par les sources minérales, 645; détermination de l'ensemble des matières fixes, 650; séparation et dosage des principes tenus en dissolution, 651 et suiv.	
II. — ANALYSE DES CENDRES.....	660
III. — ANALYSE DES TERRES ARABLES.....	665
Séparations mécaniques, 666; déterminations chimiques, 668 et suiv.	

CINQUIÈME PARTIE

CALCUL DES ANALYSES.

I. — ANALYSES DIRECTES.....	675
II. — ANALYSES INDIRECTES.....	678
III. — DÉTERMINATION DES FORMULES.....	685
IV. — DU CALCUL DES MOYENNES.....	687

APPENDICE

NOUVELLES MÉTHODES ANALYTIQUES.

Dosage et séparation de l'acide phosphorique.....	703
Principe de la méthode, 704; dosage, 706; séparation, 707.	
Dosage du bismuth.....	709
Séparation de la magnésie d'avec les alcalis.....	710
Dosage du nickel et du cobalt.....	711
Principe de la méthode, 712; dosage, 715.	
Séparation du zinc d'avec le cuivre. — Analyse du laiton.....	715
Séparation de l'alumine d'avec le sesquioxyde de chrome.....	716
TABLEAUX.....	719

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.