

TRAITÉ COMPLET
D'ANALYSE CHIMIQUE

MANUEL PRATIQUE D'ESSAIS ET DE RECHERCHES CHIMIQUES

APPLIQUÉES AUX ARTS ET A L'INDUSTRIE

Guide pour l'essai et la détermination de la valeur des substances naturelles, ou artificielles employées dans les arts, l'industrie, etc.,

Par **BOLLEY** et **KOPP**

Professeurs de chimie industrielle à l'école polytechnique de Zurich

Deuxième édition française, traduite de l'allemand sur la quatrième édition

Par le Dr L. GAUTIER

1 vol. in-8 de 1,100 pages, avec 126 figures dans le texte. 12 fr.

Ch. I. Des opérations que l'on exécute pour les recherches chimiques et des appare. qu'elles nécessitent. Ch. II. Des réactifs, de leur préparation et de leur emploi. Ch. III. Marche à suivre pour la recherche des substances minérales et des matières organiques les plus importantes qui se rencontrent dans les combinaisons employées dans les arts et dans l'industrie. Ch. IV. Essai de l'eau des sources et des fleuves et dosage des corps qu'elle tient en dissolution et principalement de ceux qui sont la cause de sa dureté. Ch. V et VI. Essai qualitatif et quantitatif des corps simples non métalliques et des acides employés dans les arts et dans l'industrie, recherche des substances qui altèrent leur pureté ou qui servent à les falsifier. Ch. VII. Des alcalis et de leurs combinaisons. Détermination des alcalis, essai de leur pureté. Ch. VIII. Des terres alcalines et de leurs combinaisons. Ch. IX. Terres proprement dites et leurs combinaisons. Ch. X, XI, XII. Des métaux lourds du groupe fer, du groupe cuivre-argent, du groupe or-étain. Ch. XIII. Tungstène. caractères et dosage. Ch. XIV. Composition des alliages métalliques connus et employés dans les arts, pour servir de guides dans les analyses des mélanges métalliques et pour en faciliter l'exécution. Ch. XV. Poudre à tirer, coton-poudre, nitro-glycérine, allumettes et mélanges pyrotechniques. Ch. XVI. Matières propres au blanchiment; chlorométrie. Ch. XVII. Terre arabe. Ch. XVIII. Des matières colorantes et des substances colorées. Ch. XIX. Analyse organique élémentaire. Ch. XX. Combustibles. Ch. XXI. Noir animal. Ch. XXII. Graisses et huiles grasses. Ch. XXIII. Huiles volatiles, baumes, eaux aromatiques et substances résineuses. Ch. XXIV. Matières solides, liquides et gazeuses employées pour l'éclairage. Ch. XXV. Savons. Ch. XXVI. Bière. Ch. XXVII. Vin. Ch. XXVIII. Esprit-de-vin et eaux-de-vie. Ch. XXIX. Sucre, miel glycérine. Ch. XXX. Amidon, farines, pain. Ch. XXXI. Lait. Ch. XXXII. Thé, café, chocolat, chicorée, tabac, extrait de vanille, poivre, moutarde, fromage. Ch. XXXIII. Fibres textiles, tissus, papier. Ch. XXXIV. Substances tannifères. Ch. XXXV. Matières collantes. Ch. XXXVI. Engrais. — Premier Appendice, Méthodes aréométriques. Second Appendice. Comparaison des poids et des mesures de différents pays.

NOUVEAU TRAITÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Par **R. WAGNER**

Professeur de chimie industrielle à l'Université de Wurtzbourg

Publié d'après la dixième édition allemande

Par le Dr L. GAUTIER

2 beaux volumes; grand in-8 de 1800 pages avec 487 gravures dans le texte. 30 fr.

L'ouvrage se divise en huit chapitres; les trois premiers forment le premier volume, où l'on traite successivement de la métallurgie et des préparations métalliques, de l'extraction des sels de potasse et de l'acide azotique, de la préparation des corps explosifs, de l'extraction du sel, de la fabrication de la soude, de l'extraction du brome, de l'iode, du soufre, de la fabrication de l'acide sulfurique, du sulfure de carbone, de l'acide chlorhydrique et des chlorures décolorants, de la préparation de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux, de la fabrication du savon, de l'extraction du borax et de l'acide borique, de la fabrication des supersphosphates et des aluns, de la préparation de l'outremer, et des composés barytique et de la technologie du verre, des poteries, du plâtre, de la chaux et des mortiers.

Le second volume contient les cinq autres chapitres, comprenant la technologie des fibres textiles animales et végétales, la fabrication du papier, du sucre, de l'amidon, du vin, du cidre et du poiré, de la bière de l'alcool, du vinaigre et des acides tartarique et citrique, la préparation du pain, la conservation du bois, la fabrication du tabac, les applications industrielles des huiles volatiles et des résines, le tannage des peaux, la fabrication de la colle, du phosphore, des allumettes, du noir animal; la préparation du beurre et du fromage, la conservation de la viande la teinture et l'impression des tissus, les différentes préparations de la laine et de la soie, avec l'examen des matières colorantes, et enfin les matières et les appareils employés pour le chauffage et l'éclairage.

TRAITÉ COMPLET
D'ANALYSE CHIMIQUE

APPLIQUÉE AUX
ESSAIS INDUSTRIELS

PAR

J. POST

Professeur à l'Université de Göttingue

AVEC LA COLLABORATION DE PLUSIEURS CHIMISTES

Traduit de l'allemand

PAR L. GAUTIER

ET

P. KIENLEN

AVEC 270 GRAVURES DANS LE TEXTE

PARIS
LIBRAIRIE F. SAVY

77, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 77

—
1884

Tous droits réservés

AVANT-PROPOS

Les procédés en usage dans les laboratoires des usines pour l'essai des matières premières, pour le contrôle de la fabrication et pour l'essai du produit fabriqué sont, en général, plus simples et plus rapides que ceux dont on se sert pour les recherches purement scientifiques. Ces procédés, tout en étant rapides et d'une exécution facile, doivent cependant conduire à des résultats absolument exacts, comme, par exemple, lorsqu'il s'agit de doser l'or ou l'argent dans les minerais et les produits métallurgiques. Dans un grand nombre de cas, l'analyse est rendue plus facile et aussi plus rapide par l'emploi d'appareils construits spécialement pour les laboratoires industriels.

La description de ces méthodes toutes spéciales ne se trouve point dans les ouvrages d'analyse chimique générale.

La publication du présent *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels* a précisément pour but de combler cette lacune et elle répond même à un besoin qui se faisait sentir depuis longtemps déjà. Mais un pareil ouvrage, dans lequel sont passées en revue toutes les industries chimiques, ne pouvait être l'œuvre d'un seul; aussi, M. J. Post s'est-il adjoint plusieurs collaborateurs, dont chacun a traité la branche d'industrie avec laquelle il était le plus familiarisé.

Chacun des chapitres a donc été rédigé par un spécialiste s'occupant scientifiquement et pratiquement de la partie de l'industrie chimique dont il parle. Aussi, trouve-t-on dans ce livre une foule de renseignements pratiques, de procédés peu connus d'analyse, employés dans les usines d'Allemagne. On sait que dans ce dernier pays, il n'est point rare de ren-

contrer à la tête des usines de véritables savants ; on pourra en juger par la liste de collaborateurs du professeur J. Post, que nous donnons ci-contre.

Chaque chapitre est divisé en trois sections principales : matière première, fabrication, produit ; en outre, dans les divers chapitres se trouvent 84 pages de tables, au moyen desquelles le résultat des analyses peut être obtenu avec une grande rapidité.

En résumé, les auteurs n'ont rien négligé pour faire un ouvrage éminemment pratique, une sorte de *Vade-Mecum du chimiste industriel*, et de notre côté, nous avons fait tous nos efforts pour mettre le livre au courant des procédés nouveaux, et des méthodes plus spécialement employées dans les usines françaises. Nous avons même rédigé tout un chapitre (XV) relatif à l'analyse du vin.

Les gravures de ce livre, toutes remarquablement belles, représentent nombre d'appareils nouveaux inconnus dans les usines françaises. Nous en avons encore augmenté le nombre de près de cent, en représentant certains appareils plus spécialement en usage dans nos laboratoires.

Le *Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*¹ s'adresse à un nombreux public, car il est le complément indispensable, non seulement de tous les traités de chimie industrielle, mais aussi des traités d'analyse, parce que seul il décrit à la fois les méthodes analytiques du laboratoire scientifique et les procédés de l'usine.

D^r L. GAUTIER.

¹ Les pages 1 à 168 et 391 à 497, soit 275 pages, ont été traduites par M. P. Kienlen.

La traduction des pages 169 à 390 et 498 à 1143, soit 868 pages, est l'œuvre de M. le D^r L. Gautier, qui a revu, corrigé et modifié tous les chapitres de l'ouvrage, en indiquant par le signe [] les additions faites par lui.

NOMS DES AUTEURS

QUI ONT CONTRIBUÉ A LA RÉDACTION DE CET OUVRAGE

L. Aubry , Directeur du laboratoire d'essais pour la brasserie, à Munich.	} <i>Bière.</i>
W. Avenarius , Directeur de saline, à Nauheim	} <i>Détermination de la valeur calorifique des combustibles.</i>
C. Deite , à Berlin.	} <i>Indust. des matières grasses</i>
M. Delbrück , Directeur du laboratoire d'essais de l'Union des fabricants d'alcool, à Berlin.	} <i>Alcool.</i>
L. Drehschmidt , Chimiste de l'usine à gaz de la ville de Berlin.	} <i>Gaz d'éclairage.</i>
C. Engler , Professeur à l'école industrielle de Carlsruhe	} <i>Hydrocarbures solides et liquides du règne minéral</i>
L. Gautier , Chimiste à Melle.	} <i>Vin.</i>
R. Gnehm , Professeur à Bâle.	} <i>Matières colorantes.</i>
C. Heinzerling , à Francfort-sur-le-Mein.	} <i>Tannage des peaux.</i>
Hilger , Professeur à l'université d'Erlangen.	} <i>Acide acétique, esprit de bois.</i>
A. Jena , Directeur de la fabrique de sucre de Prosigk, près Cöthen.	} <i>Amidon et sucres.</i>
A. Ledebur , Professeur à l'académie des mines de Freiberg.	} <i>Fer.</i>
C. Lintner , Directeur de l'académie des brasseurs de Weihenstephan.	} <i>Bière.</i>
S. Marasse , à Berlin.	} <i>Colle.</i>
W. Michaelis , à Berlin.	} <i>Chaux et ciments.</i>
F. Muck , Directeur du laboratoire métallurgique et professeur de chimie à l'école des mines de Bochum	} <i>Détermination de la composition chimique de combustibles.</i>
M. Müller , à Brunswick.	} <i>Verre.</i>
J. Philipp , Professeur à l'école industrielle de Berlin.	} <i>Métaux (fer excepté).</i>
J. Post , Professeur à l'université de Gœttingue.	} <i>Acides minéraux, sels alcalins, chlorure de chaux.</i>
C. Rudolph , à Höchst-sur-le-Mein.	} <i>Eau.</i>
H. Schwarz , Professeur à l'école industrielle de Gratz.	} <i>Matières explosives et allumettes.</i>
P. Wagner , Directeur de la station agronomique de Darmstadt	} <i>Engrais commerciaux.</i>
A. Weinhold , Professeur à Chemnitz.	} <i>Pyrométrie.</i>
H. Zwick , Membre du Conseil de l'instruction publique, à Berlin.	} <i>Poteries</i>

TRAITÉ COMPLET D'ANALYSE CHIMIQUE

APPLIQUÉE AUX ESSAIS INDUSTRIELS

CHAPITRE PREMIER

ESSAI DE L'EAU

Généralités. — Les eaux qui servent aux usages industriels se divisent, comme on sait, suivant leur provenance, en eaux de *puits*, de *fontaine*, de *rivière*, de *fleuve* et de *pluie* et diffèrent notablement entre elles par rapport à la quantité et à la nature des substances qu'elles tiennent en dissolution. La proportion des matières dissoutes est la plus considérable dans les eaux de puits et de fontaine, elle est la moindre dans l'eau de pluie; les eaux de rivière et de fleuve tiennent, sous ce rapport, le milieu entre les deux premières catégories.

Composition. — Les substances que l'on rencontre le plus fréquemment dans les eaux sont généralement constituées par des sels, notamment par les combinaisons des acides chlorhydrique, azoteux, azotique, sulfurique, carbonique et phosphorique avec les métaux alcalins, l'ammonium, le magnésium, le calcium, l'aluminium ou le fer; on y rencontre en outre de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique et des matières organiques. Il faut aussi tenir compte des modifications importantes que les influences locales peuvent exercer sur la composition primitive d'une eau, notamment de celles que produisent sur les eaux de fontaine, de rivière et de fleuve les substances solubles renfermées dans les débris de toute nature (eaux d'égout, eaux souterraines de terrains fortement fumés ou imprégnés de purin, déchets de fabriques). L'examen d'une eau qui doit servir pour la fabrication des matières colorantes, la teinturerie, la brasserie, la fabrication

du sucre, l'industrie de la soie, etc., ou pour l'alimentation des chaudières à vapeur doit porter sur les substances suivantes : chlore, acide azoteux, acide azotique, acide sulfurique, ammoniacque, calcium, magnésium, fer et matières organiques. Dans ce qui suit, on ne s'est occupé que de ces substances.

Essai chimique. — Prise de l'échantillon moyen. — Cette opération offre une grande importance et doit être faite avec beaucoup de précautions. On se sert, pour recueillir l'eau, de flacons en verre blanc, soigneusement rincés, fermés avec des bouchons en verre, ou, à leur défaut, avec des bouchons en liège bien nettoyés et entourés de papier parchemin. Avant de remplir définitivement les flacons, on les rince deux ou trois fois avec l'eau que l'on veut analyser. Si cette eau est de l'eau de puits, on laisse d'abord écouler le liquide chassé par les premiers coups de piston de la pompe et qui a longtemps séjourné dans les tuyaux, et l'on ne recueille que celui qui s'écoule ensuite. Lorsque l'eau est amenée par des conduites, il faut prendre l'échantillon à l'aide d'un tuyau adapté sur la conduite elle-même et non dans le récipient collecteur.

Détermination du résidu solide. — 500 C. C. d'eau sont évaporés à siccité dans une capsule de platine ou de porcelaine tarée¹. On chauffe d'abord sur une toile métallique, mais en évitant l'ébullition du liquide, plus tard au bain-marie et l'on achève au bain d'air, à une température de 150°. On obtient, par différence, le poids de la totalité des matières fixes. On peut évaluer approximativement la proportion des *matières organiques* par perte de poids, en chauffant légèrement le résidu au rouge, l'humectant, après refroidissement, avec une solution de carbonate d'ammonium, desséchant et chauffant à 150°.

Chlore. — La présence des *chlorures métalliques* est décelée par une solution d'azotate d'argent. Le dosage du chlore peut s'exécuter : 1° par la méthode pondérale, en précipitant le chlore avec une solution d'azotate d'argent; on emploiera au moins 500 C. C. pour le dosage; 2° par la méthode volumétrique, à l'aide d'une solution titrée d'azotate d'argent, dont 1 C. C. correspond à 0,00355 gr. de chlore (elle doit renfermer par conséquent 17 gr. d'azotate d'argent par litre). La quantité d'eau à employer pour le dosage varie de 50 à 100 C. C. Après avoir ajouté deux ou trois gouttes d'une solution de chromate neutre de potassium, on laisse écouler la dissolution argentique d'une burette divisée en dixièmes de C. C., jusqu'à ce que le précipité qui se forme présente une coloration légèrement rougeâtre (due à la formation de chromate d'argent).

Acide azoteux. — 50 C. C. d'eau sont additionnés de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et pur, puis d'*empois d'amidon à l'iodure de zinc*². En présence d'acide azoteux, il se produit une coloration bleue. *Feldhausen* et *Kubel* dosent l'acide azoteux d'après la quantité de *caméléon* nécessaire pour transformer cet acide en acide azotique. Pour éviter l'influence nuisible des matières

¹ Le poids spécifique de la plupart des eaux douces n'étant que de très peu supérieur à celui de l'eau pure, on pourra, pour plus de commodité, mesurer l'eau à analyser, sans que les résultats en soient influencés dans leur exactitude.

² On fait bouillir, en renouvelant l'eau évaporée, 5 gr. d'amidon en poudre, 20 gr. de chlorure de zinc et 100 C. C. d'eau, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue presque limpide: on ajoute ensuite 2 gr. d'iodure de zinc pur, on étend à 1 litre et on filtre. La solution doit être conservée à l'abri de la lumière.

organiques, ils procèdent de la manière suivante : on additionne 100 C. C. d'eau d'un excès d'une solution normale centime de caméléon (5,10 ou 20 C. C., selon les circonstances) et de 5 C. C. d'acide sulfurique étendu (1 : 3), on ajoute aussitôt au liquide coloré en rouge un excès d'une solution titrée de sulfate de fer et d'ammonium et l'on détermine, par le caméléon, l'excès de sel ferreux en solution; on cesse l'addition du permanganate, dès que la liqueur présente une teinte rouge pâle, même passagère. Si l'on retranche le nombre des C. C. ajoutés de la solution ferreuse de la totalité des C. C. de caméléon employés, la différence exprimera la quantité de caméléon nécessaire pour l'oxydation de l'acide azoteux. La *solution normale centime de fer* se prépare en dissolvant dans un ballon d'un litre 3,92 gr. de sulfate double de fer et d'ammonium $[\text{Fe}(\text{AzII}^+)_2(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}]$ sec et pur dans de l'eau distillée bouillie et refroidie. Pour préparer la *solution de caméléon*, on dissout 0,34 à 0,56 gr. de permanganate de potassium dans un litre d'eau distillée et on étend la liqueur de telle sorte qu'elle corresponde exactement à la solution de fer; (1 C. C. de cette liqueur correspond alors à 0,00019 gr. $\text{Az}^{\text{O}}^{\text{E}}$). Si l'on mélange 10 C. C. de caméléon avec 40 C. C. de la dissolution ferreuse additionnée de 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique étendu, la liqueur doit conserver une légère teinte rouge.

Acide azotique. — La *recherche qualitative* de l'acide azotique se fait en ajoutant rapidement 40 C. C. d'acide sulfurique concentré et pur à 20 C. C. d'eau et versant goutte à goutte dans le mélange une solution d'indigo. Si plusieurs gouttes de cette solution sont décolorées, on peut être certain de la présence de l'acide azotique.

La méthode la plus simple de *dosage* de l'acide azotique est celle de *Marx-Trommsdorf*, elle est suffisante dans la plupart des cas et repose sur la décoloration d'une solution d'indigo par l'acide azotique. On opère de la manière suivante : on ajoute rapidement 50 C. C. d'acide sulfurique concentré et pur à 25 C. C. de l'eau à analyser, puis on laisse couler dans le mélange, porté à la température de 110° à 120°, de la solution d'indigo, jusqu'à ce que la liqueur prenne une légère teinte vert-bleuâtre. Dans un deuxième essai, opéré dans les mêmes conditions, on verse en une seule fois la quantité de liqueur d'indigo précédemment employée, et l'on continue le titrage jusqu'à obtention d'une teinte verte. Le résultat trouvé dans ce deuxième essai est exact. Dans le cas où 25 C. C. de l'eau à analyser renfermeraient plus de 0,005 à 0,004 gr. d'acide azotique, il faudrait étendre d'eau distillée en conséquence. Il n'est pas toujours facile de reconnaître la réaction finale, à cause de la coloration brun-jaunâtre des produits d'oxydation de l'indigo; on fera bien, pour s'y habituer, de faire des essais sur des solutions de salpêtre pur renfermant des proportions variables d'acide azotique (0,0005 à 0,004) dans 25 C. C.

On obtient, par cette méthode, des résultats trop faibles en présence de matières organiques facilement oxydables, sur lesquelles l'acide azotique réagit. Dans ce cas, on peut commencer par doser les matières organiques à l'aide d'une solution de caméléon, et les détruire ensuite dans 100 C. C. de l'eau à analyser, puis étendre à 150 C. C. et opérer le dosage sur 25 C. C. de la liqueur obtenue¹. On

¹ En présence d'acide azoteux, celui-ci se transforme par oxydation en acide azotique, et le

obtient la proportion d'acide azotique contenue dans 25 C. C. d'eau en multipliant le résultat par $\frac{5}{2}$. Il faut avoir, pour appliquer cette méthode : 1° une solution de 1,8724 gr. d'azotate de potassium pur dans un litre d'eau distillée; 1 C. C. de cette solution = 0,001 gr. Az^2O^5 ; 2° une solution d'indigo d'une concentration telle que 6 à 8 C. C. correspondent à 0,001 gr. d'acide azotique. On prépare cette solution, en introduisant, par petites portions, et en ayant soin d'agiter constamment, une partie d'indigotine finement pulvérisée dans six parties d'acide sulfurique fumant. Au bout de quelque temps, on verse la solution bleue dans 240 parties d'eau distillée et l'on filtre. Cette solution sert à la recherche qualitative de l'acide azotique. Lorsqu'elle doit être employée au dosage de cet acide, il faut d'abord l'étendre d'eau, de telle sorte que sous une couche de 12 à 15 mm. d'épaisseur elle commence à devenir transparente. On détermine ensuite, d'après la méthode précédemment indiquée, le nombre de C. C. de la solution d'indigo nécessaire pour développer une teinte vert-bleuâtre dans 25 C. C. d'un liquide tenant en dissolution 0,001 gr. Az^2O^5 ¹; on doit en employer de 6 à 8.

Schulze a indiqué un autre procédé de dosage de l'acide azotique, qui est basé sur la réduction de cet acide en bioxyde d'azote, par le protochlorure de fer en solution aqueuse et en présence d'acide chlorhydrique : $11\text{AzO}^5 + 5\text{FeCl}^2 + 3\text{HCl} = \text{AzO} + 3\text{FeCl}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$. On se sert de l'appareil représenté par la figure 1. A est un petit ballon d'une contenance de 150 C. C. environ. Le tube *c b a* est légèrement étiré en pointe en *a* et se prolonge de 2 centimètres environ au-dessous du bouchon. Le tube *e f g* est au contraire coupé au ras de la surface inférieure du bouchon; l'extrémité inférieure du tube *g h* est recouverte avec un bout de tube en caoutchouc. La cuvette B et le tube mesureur C, divisé en dixièmes de C. C. et aussi étroit que possible, sont remplis d'une dissolution bouillie de soude caustique à 10 p. 100.

On effectue le dosage de la manière suivante: 400 à 500 C. C. de l'eau à analyser sont évaporés à 50 C. C. dans une capsule et versés dans le ballon A. Dans le cas où, par suite de l'évaporation, des parties solides se seraient attachées aux parois de la capsule, on se contenterait de les laver avec de l'eau. On fait encore bouillir l'eau dans le ballon, les tubes étant ouverts, et vers la fin de l'opération on fait plonger l'extrémité du tube *e f g h* dans la lessive de soude, de telle sorte que la vapeur d'eau se dégage en partie au milieu du liquide alcalin. Après quelques minutes, on presse en *g* entre les doigts le tube de caoutchouc; si l'air a été complètement expulsé par la vapeur d'eau, la lessive de soude s'élèvera rapidement dans le tube *h g*, et l'on sentira un léger choc contre le doigt. Dans ce cas, on serre en *g* le tube de caoutchouc, à l'aide d'une pince de *Mohr*, et on laisse s'échapper par *d* les vapeurs aqueuses. Le contenu du ballon étant réduit environ à 10 C. C., on cesse de chauffer, on serre en *c* avec une pince, et à l'aide d'une fiole à jet, on remplit d'eau le tube *a c*; la petite bulle d'air qui reste souvent en *c* peut facilement être chassée par pression avec les doigts. On place maintenant le tube mesureur au-dessus de l'ouverture du tube

dosage de ce dernier et des substances organiques (voy. p. 8) donne des résultats trop élevés. De la quantité d'acide azotique trouvée il faut alors retrancher pour chaque partie d'acide azoteux 1,42 parties d'acide azotique.

¹ 1 C. C. de la solution d'azotate de potassium mentionnée plus haut et 24 C. C. d'eau.

de dégagement *efgh*, de telle sorte que celui-ci y pénètre d'environ 2 à 3 centimètres. Lorsque après quelques minutes la tension de la vapeur d'eau dans le ballon A est devenue assez faible pour que les tubes de caoutchouc s'aplatissent en *c* et en *g* sous l'influence de la pression extérieure, on verse une solution presque saturée de protochlorure de fer dans un gobelet de verre, qui porte dans sa partie supérieure deux traits déterminant un volume de 20 C. C. ; on remplit un deuxième gobelet de verre d'acide chlorhydrique concentré. On plonge ensuite l'extrémité du tube *cd* dans la solution de protochlorure de fer, et desserrant le caoutchouc en *c*, on en laisse écouler 15 à 20 C. C. dans le ballon. Puis on plonge *d* dans l'acide chlorhydrique et on fait monter de ce dernier dans le tube, en deux fois, une quantité suffisante pour chasser tout le protochlorure en A. La

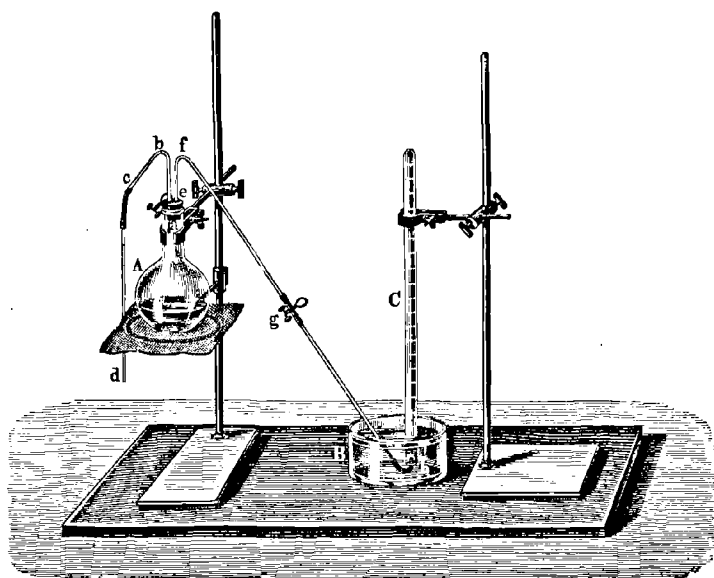


Fig. 1. Appareil pour le dosage de l'acide azotique dans les eaux.

petite bulle que l'on observe souvent en *b*, est constituée par du gaz chlorhydrique et disparaît presque complètement lorsque la pression augmente dans l'intérieur du ballon. On chauffe maintenant, d'abord très doucement, à l'aide d'une lampe, jusqu'à ce que les caoutchoucs en *c* et en *g* commencent à gonfler légèrement. On retire la pince en *g*, et on la remplace par une simple pression avec les doigts, et dès que la pression augmente, on laisse dégager en C le bioxyde d'azote. On chauffe ensuite plus fortement, et l'on distille jusqu'à ce que le volume n'augmente plus en C, puis on retire le tube de dégagement. On introduit le mesureur dans une grande éprouvette en verre remplie d'eau froide, dans laquelle on le laisse complètement plongé pendant une demi-heure. Après ce laps de temps, on fait la lecture du volume gazeux, en observant les précautions ordinaires ; on note la température de l'eau de l'éprouvette et la hauteur baro-

métrique. On réduit le volume gazeux à 0° et à la pression de 760 mm., d'après la formule :

$$V_1 = \frac{v \times (B - f) \cdot 275}{760 \cdot (275 + t)},$$

dans laquelle V_1 désigne le volume à 0° C. et 760 mm. de pression, v le volume trouvé, t la température de l'eau, f la tension de la vapeur d'eau à cette température et B la hauteur barométrique observée. On obtiendra, exprimée en milligrammes, la proportion d'acide azotique (Az^2O^3) contenue dans l'eau essayée, en multipliant par 2,415 le nombre de centimètres cubes trouvés de bioxyde d'azote sec à 0° et à 760 mm.

Acide sulfurique. — L'acide sulfurique se reconnaît *qualitativement* à l'aide d'une dissolution acide de chlorure de baryum. Pour effectuer le *dosage pondéral* d'après la méthode ordinaire, on emploie un demi-litre à un litre d'eau. Pour le *dosage volumétrique* d'après *Wildenstein*, il faut avoir une solution titrée de chlorure de baryum, renfermant par litre 12,20 gr. de chlorure de baryum sec et cristallisé ($\text{BaCl}^2, 2\text{H}^2\text{O}$) (1 C. C. de cette solution correspond à 0,004 gr. SO^3) et une solution de chromate de potassium et d'ammonium, que l'on prépare de la manière suivante : on dissout 7,565 gr. de bichromate de potassium dans 100 C. C. d'eau, on ajoute à cette solution autant d'ammoniaque qu'il en faut pour faire passer au jaune la couleur rouge de la liqueur et l'on étend à 1 litre. Pour effectuer le dosage, on fait bouillir au moins pendant une demi-heure 500 à 500 C. C. d'eau dans un ballon d'une contenance d'un litre environ, en ayant soin de remplacer fréquemment l'eau évaporée par de l'eau distillée. On décompose ainsi les bicarbonates des métaux alcalino-terreux. Après refroidissement, on rétablit le volume primitif, et l'on filtre à travers un filtre sec. 100 C. C. de l'eau ainsi préparée sont portés à l'ébullition, dans un petit ballon jaugé de 150 C. C., et additionnés de 10 C. C. ou plus de la liqueur de chlorure de baryum. L'excès de chlorure de baryum est décomposé par la solution de chromate de potassium et d'ammonium, que l'on ajoute jusqu'à ce que la liqueur présente une coloration jaune; après refroidissement, on remplit le ballon d'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Pour déterminer la quantité de la solution de chromate nécessaire à la production de la coloration jaune, on filtre à travers un filtre sec et l'on introduit 100 C. C. de la liqueur filtrée dans une éprouvette étroite en verre incolore, dans laquelle le liquide doit former une couche de 15 à 20 centimètres de hauteur. On introduit ensuite dans une deuxième éprouvette semblable à la première 100 C. C. d'eau pure et l'on ajoute autant de solution de bichromate qu'il en faut pour que la coloration présente la même intensité dans les deux éprouvettes. Le nombre de centimètres cubes de la dissolution de chromate employé dans cet essai, multiplié par $\frac{3}{2}$, est retranché du nombre des centimètres cubes de la dissolution de chromate ajoutée primitivement à l'eau. La différence entre le nombre restant des centimètres cubes de chromate, et le nombre des centimètres cubes de la solution de baryum employée, multipliée par 0,004, exprime en milligrammes la proportion d'acide sulfurique renfermée dans les 100 C. C. d'eau.

Ammoniaque. — La recherche qualitative de l'ammoniaque se fait à l'aide

du *réactif de Nessler*¹. 100 C. C. d'eau sont additionnés d'environ 0,5 C. C. d'une solution d'hydroxyde de sodium et de 1 C. C. d'une solution de carbonate de sodium. La liqueur limpide, séparée par décantation du précipité qui a pu se former, est mélangée dans une éprouvette étroite en verre incolore avec 1 C. C. de la solution de *Nessler*. L'ammoniaque se reconnaît à une coloration jaune, jaune-rougeâtre, rouge ou même à un précipité rouge. La proportion d'ammoniaque contenue dans l'eau est appréciée à l'aide d'un *procédé colorimétrique* comparatif, le mieux d'après la méthode de *Frankland et Armstrong*, qui n'est toutefois applicable que lorsque la proportion d'ammoniaque dans l'eau ne se trouve pas au-dessous de 0,00005 gr. et au-dessus de 0,0001, dans 100 C. C. On introduit 500 C. C. de l'eau à analyser avec 2 C. C. d'une solution d'hydroxyde de sodium et 1 C. C. d'une solution de carbonate de sodium dans une éprouvette étroite en verre pouvant se fermer avec un bouchon à l'émeri. Le liquide est débarrassé par filtration du précipité qui s'est formé; on en prend 100 C. C., que l'on mélange avec 1 C. C. de solution de *Nessler* dans une éprouvette en verre. Dans le cas où il se développerait une coloration rouge ou jaune-rougeâtre foncé, il faudrait étendre l'eau préparée comme il a été dit, jusqu'à ce que la coloration produite par le réactif de *Nessler* soit d'un jaune clair ou d'un jaune pas trop foncé. On mélange ensuite dans quatre éprouvettes de la même dimension 100 C. C. d'eau pure avec 0,2, 0,8, 1,4 et 2 C. C. d'une solution de chlorure d'ammonium, dont 1 C. C. correspond à 0,00005 gr. d'ammoniaque², et 1 C. C. de la solution de *Nessler*. La coloration obtenue avec l'eau essayée est comparée au bout de quelques minutes avec celle des liquides différemment colorés ainsi obtenus, en plaçant les éprouvettes l'une à côté de l'autre et regardant de haut en bas. Si l'on ne parvient pas, du premier coup, à prendre la quantité de solution de chlorure d'ammonium exactement nécessaire, on y arrivera facilement après quelques essais, parce que les limites extrêmes entre lesquelles la proportion de l'ammoniaque peut varier dans l'eau ont été déterminées par ce procédé.

Fer, calcium et magnésium. — La *recherche* de ces substances se fait d'après les procédés habituels, avec le ferrocyanure de potassium, l'oxalate d'ammonium et le phosphate de sodium. Avant de les *doser*, il faut éliminer la silice. Le résidu solide, obtenu comme il a été indiqué page 2, est arrosé avec précaution avec de l'acide chlorhydrique étendu; on évapore à siccité au bain-marie, on chauffe à 105°, on ajoute de l'eau et un peu d'acide chlorhydrique et on filtre pour séparer la silice.

La liqueur filtrée est sursaturée d'ammoniaque et portée à l'ébullition, jusqu'à disparition de toute odeur ammoniacale; le précipité qui s'est formé renferme

¹ 50 gr. d'iode de potassium sont dissous dans environ 50 C. C. d'eau chaude et additionnés d'une dissolution concentrée et chaude de bichlorure de mercure, jusqu'à ce que le précipité rouge qui se forme cesse de se redissoudre. Après filtration, on mélange le liquide avec une solution de 450 gr. d'hydroxyde de potassium dans 500 C. C. d'eau; on étend à 1 litre, on ajoute encore un peu (environ 5 C. C.) de solution de bichlorure de mercure, on laisse le précipité se déposer et l'on décante. La solution doit être conservée dans des vases bien fermés.

² On dissout dans 1 litre d'eau 3,147 gr. de chlorure d'ammonium desséché à 100°, on prend 50 C. C. de cette solution et on les étend à 1 litre.

le fer et l'alumine. Pour y déterminer le fer, on le dissout dans de l'acide sulfurique moyennement concentré, on étend la solution avec de l'eau, on y plonge un morceau de zinc, pour réduire le peroxyde de fer en protoxyde, et l'on titre à l'aide d'une solution normale centime de caméléon. Dans la solution, débarrassée de fer et d'alumine, on précipite le calcium avec de l'oxalate d'ammonium. Le magnésium est précipité dans la liqueur filtrée à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Dosage des matières organiques. — D'après la méthode de *Kubel*, les matières organiques sont oxydées en solution acide par le *permanganate de potassium*. On procède de la manière suivante : dans un ballon d'une contenance d'environ 500 C. C., on mélange 100 C. C. de l'eau à analyser avec 5 C. C. d'acide sulfurique étendu (1 : 5) et une quantité de solution normale centime de caméléon, telle que le liquide reste coloré en rouge, même après avoir été porté à l'ébullition; on prolonge l'ébullition pendant environ 7 minutes, on ajoute 10 C. C. d'une solution normale centime d'acide oxalique et l'on décompose l'acide oxalique en excès à l'aide de la solution de caméléon. On retranche de la totalité des centimètres cubes de la solution de caméléon employés, le nombre des centimètres cubes nécessaires pour l'oxydation de l'acide oxalique⁴, et l'on en déduit la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation des matières organiques. (1 C. C. de solution centime $\text{KMnO}_4 = 0,00008$ gr. d'oxygène.) La solution normale centime d'acide oxalique se prépare, en dissolvant 0,63 gr. d'acide oxalique parfaitement pur dans un litre d'eau. La solution de caméléon correspondante s'obtient en dissolvant 0,52 gr. de permanganate de potassium cristallisé dans 1 litre d'eau et étendant cette liqueur de telle sorte que 20 C. C. suffisent exactement pour développer une légère teinte rouge dans 20 C. C. d'acide oxalique titré.

Détermination de la dureté de l'eau. — La propriété d'une eau que l'on est convenu d'appeler sa dureté est due aux *sels de calcium et de magnésium* qu'elle tient en dissolution. On distingue la *dureté totale* (dureté de l'eau non bouillie) de la *dureté persistante* (dureté de l'eau bouillie, et ramenée par addition d'eau à son volume primitif) et de la *dureté temporaire*. Cette dernière est la différence entre les deux premières et elle est due à la présence des bicarbonates alcalino-terreux. On évalue la dureté d'une eau d'après la quantité de dissolution de savon nécessaire pour transformer les sels alcalino-terreux qu'elle tient en dissolution en sels insolubles des acides gras (méthode de *Clarcke* modifiée par *Faisst* et *Knauss*, ou méthode hydrotimétrique de *Boutron et Boudet*).

1^o Méthode de Clarcke. — La *valeur chimique de la dissolution savonneuse* a été établie de telle sorte que 45 C. C. de cette liqueur soient exactement suffisants pour développer, par une agitation énergique, dans 100 C. C. d'une solution de chlorure de baryum renfermant une quantité de ce sel équivalente à 0,0012 gr. d'oxyde de calcium, une mousse blanche, épaisse et persistant au moins pendant 5 minutes. Comme, en Allemagne, le degré de dureté représente les milligrammes d'oxyde calcique renfermés dans 100 gr. d'eau, une eau qui pour 100 C. C. exigerait exactement 45 C. C. de la dissolution savonneuse pour la formation de

⁴ Pour chaque milligramme de Az^{O}_5 il faut retrancher 1 C. C. de solution de caméléon.

la mousse, marquerait 12 degrés. Dans le cas de la présence de sels magnésiens, ceux-ci sont représentés par une quantité équivalente de chaux. On a observé que les degrés de dureté ne sont pas exactement proportionnels à la quantité de dissolution savonneuse employée; ainsi, par exemple, 22,5 C. C. de dissolution savonneuse ne correspondent pas à une dureté de 6 degrés. La table dressée par *Faisst et Knauss*, obvie à cet inconvénient.

Table de Faisst et Knauss indiquant les différents degrés de dureté qui correspondent aux quantités de dissolution savonneuse employées.

Quantité de solution de savon employée.	Degrés de dureté.
3,4 C. C.	0,5
5,4 —	1,0
7,4 —	1,5
9,4 —	2,0
Une différence de 1 C. C. de liqueur savonneuse correspond jusqu'ici à 0,25 degré de dureté.	
11,3 C. C.	2,5
13,2 —	3,0
15,1 —	3,5
17,0 —	4,0
18,9 —	4,5
20,8 —	5,0
Une différence de 1 C. C. de liqueur savonneuse correspond jusqu'ici à 0,26 degré de dureté.	
22,6 C. C.	5,5
24,4 —	6,0
26,2 —	6,5
28,0 —	7,0
29,8 —	7,5
31,6 —	8,0
Une différence de 1 C. C. de liqueur savonneuse correspond jusqu'ici à 0,277 degré de dureté.	
33,3 C. C.	8,5
35,0 —	9,0
36,7 —	9,5
38,4 —	10,0
40,1 —	10,5
41,8 —	11,0
Une différence de 1 C. C. de liqueur savonneuse correspond jusqu'ici à 0,294 degré de dureté.	
43,4 C. C.	11,5
45,0 —	12,0
Une différence de 1 C. C. de liqueur savonneuse correspond jusqu'ici à 0,31 degré de dureté.	

En France, un degré de dureté (un degré hydrotimétrique) correspond à 1 milligr., en Angleterre à 1,428 milligr. de carbonate de calcium dans 100 gr. d'eau. Les degrés allemands, français et anglais sont donc entre eux comme les nombres 0,56 : 1 : 0,70.

On prépare la *solution de chlorure de baryum* en dissolvant 0,525 gr. de chlorure de baryum pur et desséché ($BaCl^2, 2H^2O$) dans un litre d'eau distillée. Le *savon potassique* dont on a besoin se prépare à l'aide de l'emplâtre de plomb¹. On ramollit en chauffant au bain-marie 150 parties d'emplâtre, on les triture avec 40 parties de carbonate de potassium pur, jusqu'à ce que l'on obtienne une masse homogène que l'on épuise avec de l'alcool fort; la solution est filtrée et l'alcool séparé par distillation. On emploie pour la préparation de la dissolution savonneuse titrée le savon obtenu comme résidu et desséché au bain-marie. On en dissout 20 parties dans 1000 parties d'alcool étendu à 56 degrés ou à 0,9215 de densité. On introduit ensuite 150 C. C. de la liqueur barytique précédente dans une éprouvette de 200 C. C. munie d'un bouchon de verre et portant un trait de jauge correspondant à un volume de 100 C. C., puis on verse à l'aide d'une burette de la solution alcoolique de savon, jusqu'à ce que l'on obtienne, après une agitation énergique, la mousse caractéristique. On emploiera pour ce résultat moins de 45 C. C., et il faudra par conséquent étendre la solution de savon avec de l'alcool à 56 degrés, de telle sorte que 45 C. C. suffisent exactement pour produire une mousse persistante, dans 100 C. C. de la solution barytique.

Détermination de la dureté totale. — On mélange dans un petit tube à essais 20 C. C. de l'eau à analyser avec environ 6 C. C. de la dissolution savonneuse, et l'on agite énergiquement. Selon que l'on observe une opalescence, un trouble, un précipité ou une légère pellicule écumeuse (due à la présence de sels magnésiens) à la surface du liquide, on emploie pour l'essai 100 C. C. d'eau non étendue, ou bien des mélanges de 50, 20 ou 10 C. C. de l'eau à analyser avec 50, 80 ou 90 C. C. d'eau distillée. On effectue l'essai dans l'éprouvette décrite précédemment. On verse d'abord la liqueur savonneuse par portions assez grandes, ensuite goutte à goutte; on agite fortement après chaque addition, de préférence verticalement, et l'on examine si la mousse persiste pendant 5 minutes à la surface du liquide, on ne doit pas employer au delà de 45 C. C. de dissolution savonneuse.

Exemple : Si l'on a employé, par exemple, 25,5 C. C. de dissolution savonneuse, la dureté totale correspondante est : 5,7495, car 22,6 C. C. correspondent à 5,5 degrés de dureté; $25,5 - 22,6 = 0,9$; ce nombre multiplié par 0,277 donne 0,2495 et $5,5 + 0,2495 = 5,7495$.

Détermination de la dureté persistante. — On procède pour l'élimination des métaux alcalino-terreux, dissous à l'état de bicarbonates, comme il a été indiqué page 6. On emploie pour l'essai 500 à 500 C. C. On mesure 100, 50 ou 20 C. C. de l'eau préalablement bouillie et ramenée à son volume primitif, et l'on y détermine la dureté comme précédemment.

2^o [**Méthode hydrotimétrique de Boutron et Boudet.** — De même que le procédé de *Clarcke*, cette méthode est fondée sur la propriété que possède le savon de rendre l'eau pure mousseuse, et de ne produire de mousse dans une eau chargée de sels terreux (principalement ceux à base de chaux et de ma-

¹ On obtient l'emplâtre de plomb en soumettant à une ébullition prolongée 9 parties d'huile d'olive, 5 parties de litharge et de l'eau; la glycérine est éliminée en pétrissant la masse avec de l'eau.

gnésie) qu'autant que ceux-ci ont été précipités par une quantité équivalente de savon et qu'il reste un léger excès de ce dernier dans la liqueur.

Deux appareils sont nécessaires pour effectuer une analyse hydrotimétrique, ce sont :

1° Une *burette hydrotimétrique* (fig. 2), dont la graduation est faite de telle sorte qu'une capacité de 2, 4 C. C., prise à partir d'un *trait circulaire* tracé à la partie supérieure de l'instrument, se trouve divisée en 23 parties égales et que les divisions suivantes soient parfaitement égales aux premières. Chaque division représente 1 degré; mais, bien que pour chaque expérience la burette doive être remplie jusqu'au trait circulaire, le 0° n'est marqué qu'au-dessous de la première division. Pour expliquer cette particularité, *Boutron* et *Boulet* font observer que la proportion d'eau qu'ils ont adoptée pour chaque expérience est égale $\frac{1}{25}$ de litre ou 40 C. C., et que, quelle que soit la composition de cette eau, ils la considèrent comme formée de 40 C. C. d'eau pure, et d'une proportion quelconque de matières capables de décomposer le savon. Or, pour acquérir une certaine viscosité et devenir capable de produire une mousse persistante, 40 C. C. d'eau pure exigeant une division de liqueur d'épreuve; la première division de la burette a été réservée pour cet usage et laissée en dehors de la graduation, afin que les divisions suivantes représentassent uniquement et réellement la quantité de savon décomposée par les matières en solution dans l'eau.

2° Un *flacon d'essai* (fig. 5) de 60 C. C. de capacité et jaugé à 10, 20, 50, 40 C. C. par des traits circulaires.

La solution de savon nécessaire pour faire un essai hydrotimétrique (*liqueur hydrotimétrique, liqueur d'épreuve*) est préparée et titrée de la manière suivante :

On dissout à chaud 50 grammes de savon blanc de Marseille (ou de savon amygdalin bien sec, qui, d'après *Robinet*, donne immédiatement une liqueur au titre voulu) dans 800 grammes d'alcool à 90° centés.; on filtre et on ajoute à la dissolution filtrée 500 grammes d'eau distillée. Pour titrer cette liqueur, on se sert d'une dissolution de chlorure de calcium pur fondu, contenant $\frac{1}{4000}$ de son

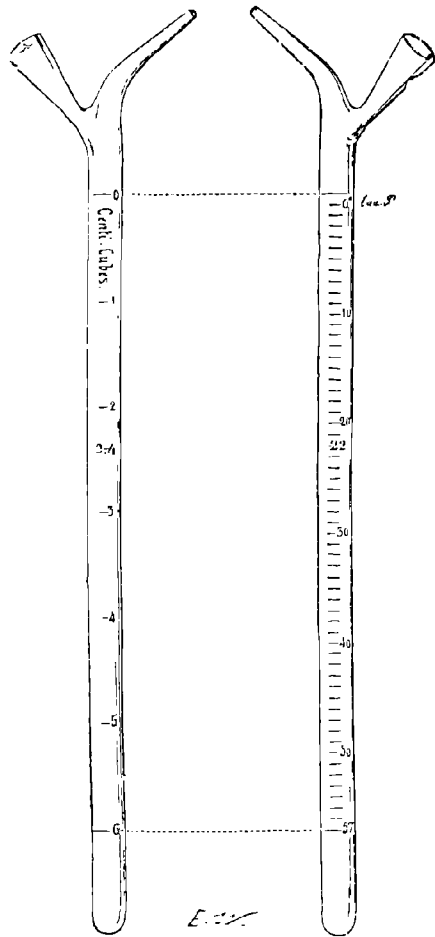


Fig. 2. Burette hydrotimétrique.

poids ou 0,25 gr. de ce sel par litre d'eau distillée. On introduit 40 C. C. de cette solution normale dans le flacon d'essai et, à l'aide de la burette hydrotimétrique, remplie avec la solution savonneuse, on ajoute celle-ci goutte à goutte, en ayant soin d'agiter de temps en temps, jusqu'à ce qu'il se produise une mousse persistante. Si la liqueur hydrotimétrique est bien préparée, on a dû ajouter, pour arriver à ce résultat, 25 divisions de la burette correspondant à 22° hydrotimétriques; si le nombre des degrés est inférieur à 22, on étend la liqueur d'une nouvelle quantité d'eau en calculant qu'il faut environ $\frac{1}{25}$ de son poids d'eau pour en diminuer la force de 1°. On fait ensuite un nouvel essai, et on ne s'arrête qu'autant qu'on a obtenu le titre voulu.

La liqueur d'épreuve étant titrée de façon que 25 divisions de la burette soient rigoureusement nécessaires pour produire la mousse persistante avec 40 C. C. de

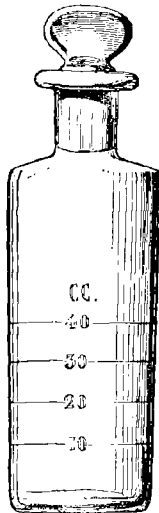


Fig. 5. Flacon pour l'analyse hydrotimétrique.

la solution normale de chlorure de calcium, chaque degré de liqueur d'épreuve neutralisée par 40 C. C. de dissolution de chlorure de calcium représente 0,0114 gr. de ce sel par litre, et, en admettant 6,435 pour l'équivalent du savon, chaque degré hydrotimétrique correspond à 0,4 gr. de savon neutralisé par litre de solution normale. Toute autre dissolution d'un sel de calcium ou de magnésium, capable de former un composé insoluble avec les acides gras du savon peut, par conséquent, être employée aussi facilement que la liqueur normale de chlorure de calcium; de même, si à la place de celle-ci on soumet à l'expérience une eau de source ou de rivière contenant, comme cela arrive ordinairement, des sels de calcium et de magnésium, le degré observé donne tout à la fois les proportions de chlorure de calcium, et de savon neutralisé, équivalents à ces sels pour un litre de l'eau examinée. Rien de plus simple dès lors que d'obtenir ce double résultat pour une eau quelconque, puisqu'il suffit de déterminer, par une expérience rapide, combien 40 C. C. de cette eau exigent de degrés de la liqueur savonneuse pour produire une mousse persistante. Supposons, par exemple, qu'une eau ait donné le degré 20; ce degré fera connaître :

1° Le numéro d'ordre de l'eau examinée, dans une classification méthodique, qui aurait pour point de départ l'eau pure, représentée par 0°;

2° La proportion du chlorure de calcium équivalente aux sels de calcium et de magnésium contenus dans 1 litre de cette eau, c'est-à-dire $0,0114 \times 20 = 0,228$ gr.;

3° La proportion de savon que neutraliserait 1 litre de cette eau, soit 20 décigrammes.

Outre les sels de calcium et de magnésium, plusieurs autres substances (alumine, silice, fer et manganèse), qui se trouvent aussi dans les eaux, sont également susceptibles de former avec les acides gras du savon des combinaisons insolubles; mais, les proportions de ces matières étant toujours extrêmement faibles, leur présence ne peut donner lieu à des erreurs sensibles.

Pour essayer une eau quelconque, on en mesure dans le flacon d'essai 40 C. C. et on y ajoute goutte à goutte la liqueur savonneuse, en essayant de temps en

temps s'il se produit par l'agitation une mousse persistante. Le nombre de centimètres cubes de solution de savon nécessaires pour produire cet effet indique le degré hydrotimétrique de l'eau examinée. La mousse doit former à la surface du liquide une couche régulière de plus de 1/2 centimètre d'épaisseur et se maintenir au moins dix minutes sans s'affaisser.

Si l'eau soumise à l'analyse donne naissance à des grumeaux, lorsqu'on la mélange avec la liqueur d'épreuve (ce qui a lieu lorsque son degré dépasse 25 à 50°), on doit en conclure qu'elle est trop chargée de sels de calcium et de magnésium et qu'il est nécessaire de l'étendre avec de l'eau distillée, de manière à la ramener à un degré hydrotimétrique inférieur à 50°. On y ajoute donc 1,2 ou un plus grand nombre de fois son volume d'eau distillée, suivant qu'elle est plus ou moins impure, et cette addition se fait facilement, à l'aide du flacon d'essai, qui est jaugé de 10 en 10 C. C. Lorsque le mélange a été fait en proportions convenables, on peut opérer avec assurance; mais on doit avoir soin de multiplier par 2, 3 ou 4 le résultat obtenu, suivant que l'on a ajouté 1, 2 ou 3 volumes d'eau distillée.

Le degré trouvé indique :

1° Le nombre de décigrammes de savon que l'eau neutralise par litre;

2° La mesure de sa pureté, ou la place qu'elle occupe dans l'échelle hydrotimétrique.

En se basant sur les résultats d'un grand nombre de recherches hydrotimétriques, *Seeligmann* propose de partager les eaux en trois classes :

1° *Eaux dont le titre hydrotimétrique ne dépasse pas 50°*. Ces eaux sont d'un excellent usage pour la boisson et le blanchissage du linge, elles cuisent bien les légumes et sont légères à l'estomac ;

2° *Eaux marquant de 50 à 60° hydrotimétriques*. Sans être précisément insalubres, ces eaux sont moins favorables à la santé, elles sont impropres au lavage du linge, elles cuisent mal les légumes et les viandes, et elles ne peuvent pas être employées pour beaucoup d'usages industriels ;

3° *Eaux marquant de 60 à 150° et plus*. Elles sont impropres à tous les usages domestiques ou industriels.

La qualité d'une eau dépend surtout de la nature des sels calcaires qu'elle tient en dissolution. Si la chaux se trouve seulement à l'état de bicarbonate, l'eau peut être employée sans inconvénients aux usages domestiques et à l'alimentation, son titre hydrotimétrique fût-il égal à 40°. Mais si cette base est combinée à l'acide sulfurique et si en même temps le titre hydrotimétrique de l'eau est élevé, celle-ci doit être considérée comme impropre à l'alimentation, aussi bien que pour un grand nombre d'usages industriels. Il est, par conséquent, d'une extrême importance de pouvoir déterminer séparément les différentes espèces de sels calcaires contenues dans une eau; cette question peut encore être résolue à l'aide de l'hydrotimétrie.

En effet, *Boutron* et *Boudet* ne se sont pas seulement bornés à déterminer en bloc les proportions de chaux et de magnésie renfermées dans les eaux, ils ont fait de leur méthode un véritable procédé d'analyse quantitative applicable à toutes les eaux douces et qui, d'ailleurs, paraît suffisamment précis (pour les sels de calcium et de magnésium), si l'on compare les résultats qu'elle fournit

avec ceux donnés directement par les moyens analytiques ordinaires. Les faits principaux, qui servent de base à ce procédé, sont au nombre de quatre :

1° La liqueur hydrotimétrique, titrée comme nous avons dit, se comporte, en présence des sels à bases terreuses capables de former des composés insolubles avec les acides gras du savon, comme une combinaison parfaitement définie et exerce sur eux une action exactement proportionnelle à leurs équivalents chimiques.

2° Lorsque le titre hydrotimétrique d'une eau est inférieur à 25 ou 50°, la liqueur d'épreuve est sans action sur les sels de sodium ou de potassium, qui se trouvent ordinairement dans cette eau.

3° Si l'on fait bouillir pendant un certain temps une eau douce, contenant des bicarbonates de calcium et de magnésium, les réactions suivantes peuvent se produire :

a — Si les bicarbonates de calcium et de magnésium sont seuls ou bien s'il se trouve en même temps d'autres sels de magnésium, les premiers sont transformés en carbonates et le carbonate de calcium se précipite soit seul, soit accompagné d'une petite quantité de carbonate de magnésium, qui, lorsque la liqueur est refroidie, peut se redissoudre par l'agitation. *b* — Si les carbonates de calcium et de magnésium sont associés à un ou plusieurs autres sels de magnésium et de calcium (sulfates, azotates, chlorures) et dans des proportions suffisantes pour que la chaux soit en excès, il se fait une telle répartition des acides entre les bases, que l'eau se comporte comme si tout l'acide carbonique qu'elle renferme était combiné avec le calcium, que la moitié de cet acide se dégage, tandis que l'autre moitié se précipite à l'état de carbonate de calcium et qu'on retrouve dans le liquide filtré le reste du calcium et tout le magnésium combinés aux acides sulfurique, azotique et chlorhydrique.

4° Lorsqu'on soumet à l'épreuve de l'hydrotimètre une eau qui contient de l'acide carbonique libre, une partie de la liqueur d'épreuve est neutralisée par l'acide carbonique ¹.

Ces principes établis, voici comment, d'après *Boutron* et *BouDET*, on procède pour déterminer l'acide carbonique, les sels de calcium et les sels de magnésium renfermés dans une eau :

1° On détermine le titre hydrotimétrique de l'eau à l'état naturel.

2° On précipite 50 C. C. de la même eau avec 2 C. C. d'une dissolution d'oxalate d'ammonium à $\frac{1}{800}$, on agite fortement et on laisse reposer une demi-heure ; on filtre la liqueur, qui ne contient plus de sels de calcium, on en mesure 40 C. C. et on en prend le degré.

3° On fait bouillir doucement pendant une demi-heure un autre volume d'eau, pour expulser l'acide carbonique et précipiter le carbonate de calcium. On laisse refroidir complètement, on remplace exactement la quantité qui s'est volatilisée, on agite, pour redissoudre le carbonate de magnésium, et on détermine le degré de 40 C. C. du liquide filtré.

4° Enfin, on prend 50 C. C. de cette même eau bouillie et filtrée, et on ajoute

¹ [Il résulte de là que le titre hydrotimétrique d'une eau ne représente pas seulement les sels de calcium et de magnésium, mais aussi l'acide carbonique qui les accompagne.]

2 C. C. d'oxalate d'ammonium, qui élimine la chaux que l'ébullition n'a pas précipitée à l'état de carbonate. On agite, on laisse reposer une demi-heure, on filtre et on prend le degré de la liqueur filtrée.

Supposons que l'on ait trouvé :

1° Le degré hydrotimétrique de l'eau à l'état naturel = 25°;

2° Le degré de l'eau précipitée par l'oxalate d'ammonium = 11°;

3° Le degré de l'eau bouillie et filtrée = 15°;

4° Le degré de l'eau bouillie, filtrée et précipitée par l'oxalate d'ammonium = 8°.

On fait subir d'abord une correction au troisième résultat, pour tenir compte du carbonate de calcium, qui, en raison de sa solubilité dans l'eau, n'a pas été précipité par l'ébullition⁴; cette correction consiste à retrancher 5° du chiffre observé, c'est-à-dire dans l'exemple actuel, 5° de 15°, ce qui donne 12°.

Cette correction faite, voici comment on doit interpréter les quatre données fournies par l'expérience :

1° La première, 25°, représente la somme des actions exercées sur le savon par l'acide carbonique, le carbonate de calcium, les sels de calcium divers et les sels de magnésium contenus dans l'eau essayée.

2° La deuxième, 11°, représente les sels de magnésium et l'acide carbonique, qui restaient dans l'eau après l'élimination de la chaux; par conséquent 25° — 11° = 14° représentent les sels de calcium.

3° La troisième, 15°, réduite à 12° après correction, représente les sels de magnésium et les sels de calcium autres que le carbonate.

25° — 12° = 13° représentent, par conséquent, le carbonate de calcium et l'acide carbonique.

4° La quatrième, 8°, représente les sels de magnésium contenus dans l'eau, et qui n'ont pu être précipités ni par l'ébullition, ni par l'oxalate d'ammonium.

Les sels de calcium et de magnésium étant représentés, les premiers par 14°, les seconds par 8°, et ensemble par 22°, il est évident que sur les 25° de l'eau à l'état naturel, il en reste 3° pour l'acide carbonique.

En résumé, on peut conclure des observations précédentes :

1° Que l'acide carbonique, les sels de calcium et de magnésium contenus dans un litre de l'eau examinée équivalent à 25°;

Que, par conséquent, un litre de cette eau neutralise 25 décigrammes ou 2,50 gr. de savon ;

2° Que les sels de calcium équivalent à 14°;

3° Que les sels de magnésium équivalent à 8°;

4° Que l'acide carbonique équivalait à 5°;

5° Que l'acide carbonique, équivalant à 5°, le carbonate de calcium et l'acide carbonique réunis équivalant à 13°, le carbonate de calcium équivalait à 13° — 5° = 10°;

6° Que les sels de calcium en totalité équivalant à 14°, et le carbonate de cal-

⁴ [En essayant avec l'hydrotimètre une dissolution de bicarbonate de calcium décomposée par une longue ébullition et filtrée, Boutron et Boudet ont reconnu qu'elle marquait sensiblement 5°.]

cium équivalent à 10° , le sulfate de calcium ou les sels de calcium autres que le carbonate, équivalent à $14^{\circ} - 10^{\circ} = 4^{\circ}$.

On voit ainsi que l'eau examinée contient :

1° Acide carbonique.	5°
2° Carbonate de calcium.	10°
3° Sulfate de calcium ou sels de calcium autres que le carbonate.	4°
4° Sels de magnésium.	8°
Total.	25°

Au moyen du tableau suivant, qui indique l'équivalent d'un degré hydrotimétrique pour 1 litre d'eau d'un certain nombre de corps, il est facile de traduire ces degrés en poids, pour les sels, et en volume, pour l'acide carbonique. Il suffit, pour cela, de multiplier le chiffre des degrés observés pour chaque corps en particulier par le nombre correspondant à 1° hydrotimétrique de ce corps.

Tableau d'équivalents en poids d'un degré hydrotimétrique pour 1 litre d'eau.

Chaux	1° = 0,0057 gr.
Chlorure de calcium	1° = 0,0114 »
Carbonate de calcium.	1° = 0,0103 »
Sulfate de calcium	1° = 0,0140 »
Magnésie.	1° = 0,0042 »
Chlorure de magnésium.	1° = 0,0090 »
Carbonate de magnésium.	1° = 0,0088 »
Sulfate de magnésium	1° = 0,0125 »
Chlorure de sodium	1° = 0,0120 »
Sulfate de sodium	1° = 0,0146 »
Acide sulfurique.	1° = 0,0082 »
Savon à 50 % d'eau	1° = 0,1061 »
Acide carbonique	1° = 5 C. C.

Dans l'exemple que nous avons choisi, en supposant que la chaux se trouve dans l'eau à l'état de carbonate et de sulfate, et la magnésie à l'état de sulfate, on voit que l'eau analysée devait contenir :

Acide carbonique libre	5° = 5 × 5 = 15 C. C.
Carbonate de calcium	10° = 10 × 0,0103 = 0,103 gr.
Sulfate de calcium.	4° = 4 × 0,0140 = 0,056 »
Sulfate de magnésium.	8° = 8 × 0,0125 = 0,100 »

On peut encore, à l'aide de l'hydrotimètre, connaître la quantité exacte d'*acide sulfurique* qui se rencontre dans les eaux douces en combinaison avec les bases :

On prend 40 C. C. d'une eau que l'on a fait bouillir avec les précautions indiquées précédemment, et on en détermine le degré hydrotimétrique ; si, par exemple, le degré trouvé est égal à 16° , on ajoute à l'eau bouillie l'équivalent de 16° d'azotate de baryum, c'est-à-dire $\frac{2}{10}$ de C. C. d'une dissolution titrée de ce sel (2,14 gr. dans 100 C. C. d'eau), représentant 20° pour 1 C. C. On obtient ainsi

une liqueur ayant un titre hydrotimétrique égal à 52° , sur lesquels il y en a 16 pour l'azotate de baryum; on agite le mélange, on laisse le précipité se déposer, on filtre et on détermine le degré du liquide filtré. Supposons que ce degré soit 20, on en conclut que le baryum, précipité par l'acide sulfurique des sulfates contenus dans l'eau, correspond à $52^{\circ} - 20^{\circ} = 12^{\circ}$ hydrotimétriques; on n'a plus maintenant qu'à calculer la valeur en acide sulfurique, d'après la table des équivalents; or, puisque 1° équivaut à 0,0082 gr., il est évident que les 12° représentent 0,0984 gr. d'acide sulfurique¹.

Examen microscopique. — On se sert, pour l'examen microscopique de l'eau (qui a une grande importance pour la brasserie, par exemple), de petites cellules imperméables en verre, que l'on confectionne avec une lame porte-objet en verre (qui sert de fond) et un bout de tube, d'une longueur de 10 à 12 mm. et de 16 mm. de diamètre. On introduit, dans une pareille cellule soigneusement nettoyée, 1 cent. c. de l'eau à examiner, et on la laisse évaporer presque jusqu'à siccité, sous le récipient d'une machine pneumatique, et au-dessus d'acide sulfurique concentré. Après avoir enlevé l'anneau de verre, on examine le résidu au microscope, sous des grossissements de plus en plus considérables (de 100 à 800 fois).

Outre les cristaux formés par les sels que l'eau tenait en dissolution, on observe des organismes inférieurs, doués fréquemment d'un mouvement sensible, des champignons microscopiques et des substances organiques présentant souvent une coloration rouge ou bleue intense.

L'eau trouble doit être abandonnée pendant quelque temps au repos et le dépôt examiné directement.

Lorsqu'on veut s'assurer si, avec le temps, il se développe des organismes dans une eau, il faut exposer cette eau en plein jour (mais non au soleil) dans des vases hermétiquement fermés, d'une contenance de 300 cent. c., et l'examiner après quelque temps comme précédemment.

¹ Voyez relativement à l'essai des eaux destinées à l'alimentation des chaudières à vapeur. E. FLEISCHER, *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, traduction française par L. GAUTIER, page 591 et suivantes.

CHAPITRE II

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES COMBUSTIBLES

Généralités. — La *houille* est, de tous les combustibles, celui que l'on soumet le plus fréquemment à l'analyse, et cela doit être, parce qu'on ne peut pas juger suffisamment de sa qualité d'après ses caractères extérieurs, ensuite, à cause de sa composition éminemment variable et des substances étrangères qu'elle renferme, et qui déterminent son emploi pour tels et tels usages. Il résulte de là que les méthodes analytiques dont il va être question se rapportent tout spécialement à la houille; mais on a indiqué aussi les modifications qu'elles doivent subir pour être appliquées, le cas échéant, à d'autres combustibles.

L'essai chimique des *bois* n'est que très rarement effectué dans la pratique industrielle, à moins qu'il ne s'agisse de déterminer le rendement en produits de distillation et de faire, par conséquent, un essai de fabrication en petit, dont il ne peut être question dans ce chapitre. A la rigueur, il pourrait y avoir un intérêt pratique à connaître la teneur en *eau hygroscopique*, qui influe considérablement sur la valeur calorifique, et qu'on évalue ordinairement à 20 ou 25 p. 100 pour du bois abattu en temps opportun; on peut toutefois, par dessiccation artificielle, abaisser la teneur en eau jusqu'à 10 p. 100; mais la valeur calorifique diminue lorsque la dessiccation est poussée jusqu'au point où le bois commence à brunir. La valeur calorifique du bois dépend, comme on sait, beaucoup de sa densité; à volume égal, le bois de sapin renferme environ un quart de substance ligneuse en moins que le bois de noyer. Des bois légers donnent une chaleur peu durable et une longue flamme, ils sont par suite d'un bon usage dans l'industrie céramique. Les bois plus lourds fournissent une chaleur plus vive, une flamme courte, un feu plus ardent.

En général, on peut juger de la qualité du *charbon de bois* par ses caractères extérieurs; de bons charbons de bois doivent résonner, lorsqu'on les laisse tomber sur un corps dur, et ne doivent pas fortement tacher les doigts. Ils doivent brûler sans fumée et, lorsqu'ils sont en petits fragments, sans flamme. La teneur en cendre s'élève à environ 2 ou 3 p. 100. Les charbons, même bien cuits, renferment encore 1 à 2 p. 100 d'hydrogène et d'oxygène, et, lorsqu'ils ont été conservés pendant assez longtemps, 12 p. 100 environ d'eau hygroscopique.

L'essai chimique des *briquettes*, fabriquées avec du goudron de houille employé comme ciment, ne pourrait guère porter que sur la détermination du

goudron (extraction du goudron par l'éther, le sulfure de carbone, etc., et pesée du résidu obtenu après évaporation du dissolvant).

Pour ce qui concerne l'analyse des *combustibles gazeux* (*gaz de générateurs*), on se reportera au Chapitre VII, Fer. Les méthodes décrites au sujet de l'analyse des gaz des hauts fourneaux sont d'une application générale.

Essai des combustibles. Opérations préliminaires. Prise de l'échantillon.

— La prise d'un échantillon moyen aussi exact que possible est d'une très grande importance. Les déterminations les plus exactes n'ont pour la pratique qu'une valeur illusoire, si l'on ne tient pas suffisamment compte, dans la prise d'essai, du manque d'homogénéité de la matière. En effet, la houille, le lignite (pour ne pas parler de la tourbe), et même le coke, présentent dans leurs qualités des variations bien plus considérables qu'on ne serait tenté de le croire après un examen superficiel. Ces variations ne tiennent pas seulement à la répartition souvent très inégale des impuretés minérales (schiste bitumineux, pyrite, etc., facilement reconnaissables à l'œil nu dans les houilles), mais encore à la nature différente de la substance charbonneuse elle-même, ce qui est très remarquable pour certains charbons, pour le charbon à gaz notamment. Les charbons appartenant à cette dernière catégorie sont souvent constitués par deux variétés disposées en couches parallèles et qui communiquent à toute la masse, abstraction faite de sa texture schisteuse générale, un aspect strié.

L'une de ces deux variétés, le *charbon luisant*, possède un éclat vitreux et un clivage facile, l'autre au contraire, le *charbon mat*, présente tout au plus un faible éclat gras et n'est pas clivable. Il est ordinairement sillonné par des veines de charbon luisant et se confond, à mesure que ces veines disparaissent, avec le cannel-coal des Anglais. La teneur en cendres est souvent plus élevée dans le charbon mat que dans le charbon luisant (le contraire se présente bien plus rarement); par suite, le charbon mat est souvent confondu, en raison de ces analogies extérieures, avec le schiste bitumineux; en général, il est plus riche en principes volatils (en hydrogène disponible) que le charbon luisant, ce qui le fait particulièrement apprécier pour la fabrication du gaz d'éclairage. A ces deux variétés principales de charbon, il faut encore en ajouter une troisième : la *houille fibreuse*, très friable, tachant les doigts, et à laquelle son aspect extérieur a valu le nom de *charbon de bois minéral*. Quoique cette variété ne constitue qu'une faible fraction de la masse totale du charbon, il faut cependant en tenir compte dans la prise de l'échantillon, parce qu'elle se rencontre en grande quantité dans le menu de houille, en raison de son peu de consistance. La houille fibreuse, étant dépourvue de propriétés agglomérantes et collantes, présente l'inconvénient, lorsqu'elle est mélangée à la houille collante, de rendre difficile la production de gros morceaux de coke. Dans les couches les plus anciennes, la proportion de la houille fibreuse diminue jusqu'à disparaître complètement.

On ne peut pas naturellement donner de règles générales pour la prise de l'échantillon. Sur le lieu d'extraction, on pourra facilement se procurer un bon échantillon moyen, en pratiquant une échancrure latérale à travers l'épaisseur de la couche. La prise d'échantillon dans les halles et les wagons présente de grandes difficultés, surtout lorsque le charbon tout venant est très concassé, ou se trouve constitué par un mélange hétérogène de charbons de couches diffé-

rentes. En général, on doit opérer pour l'échantillonnage sur des quantités d'autant plus grandes que la prise d'essai devra être plus exacte, et dans tous les cas, il faudra tenir suffisamment compte du défaut d'homogénéité de la matière.

Pour la prise d'échantillon du *coke*, il faudra tenir compte de la densité très différente des couches supérieure, moyenne et inférieure, et se rappeler que la teneur en cendres peut être notablement plus élevée dans les parties extérieures, plus exposées à l'action de la chaleur, que dans les parties intérieures. On prendra, par conséquent, l'échantillon en pratiquant une section longitudinale dans les fragments de coke, qui, généralement, se scindent en morceaux prismatiques.

Division mécanique. — Lorsqu'on ne dispose pas de grandes machines à broyer, à l'aide desquelles les échantillons en gros morceaux peuvent être convenablement mélangés, et amenés à un certain degré de ténuité, on les étend sur une surface plane, après les avoir préalablement broyés et intimement mélangés à la pelle. Puis on les réduit par divisions successives et systématiques à une quantité toujours plus petite, à laquelle on donne ensuite le degré de ténuité exigé pour l'analyse. Pour la tourbe et le lignite (du moins le lignite fibreux) on n'obtient souvent ce résultat qu'à l'aide d'instruments tranchants ou de la râpe, tandis qu'on y arrive facilement, lorsqu'on opère sur des matériaux cassants (houille, lignite compact, coke), à l'aide de n'importe quel appareil broyeur, avec ou sans secours d'un tamis. Mais, dans tous les cas, il faut veiller soigneusement à ce que l'échantillon tout entier soit réduit en poudre fine (par l'ouvrier chargé de la pulvérisation), et éviter que les portions de l'échantillon, qui résistent davantage à la pulvérisation, ne soient mises de côté. De même, il faut autant que possible éviter la production de poussières, qui pourraient déterminer une élimination partielle de différentes parties constitutives de l'échantillon ⁴.

Détermination du poids spécifique. — On emploiera l'alcool de préférence à l'eau, parce que la substance charbonneuse est plus complètement imbibée par le premier liquide; l'élimination de l'air emprisonné n'offre plus alors aucune difficulté, et l'on n'a pas à craindre que la substance vienne à surnager le liquide. Le *picnomètre* ou *flacon à densité de Geissler* (de Bonn) est très convenable pour cet usage. Le bouchon de verre qui ferme l'orifice central est muni d'un thermomètre; l'autre orifice, qui est plus étroit que le premier, se ferme également à l'aide d'un bouchon en verre, et il porte une marque pour indiquer le niveau du liquide qui doit servir à chaque opération. Les données nécessaires à la détermination sont les suivantes: 1^o le poids de l'instrument rempli d'alcool = *p*; 2^o le poids de l'instrument renfermant l'alcool et la substance = *P*; 3^o le poids de la substance = *S*; 4^o le poids spécifique de l'alcool employé = *A*.

Le poids spécifique cherché *D* est alors donné par la formule :

$$D = \frac{S}{(p + S) - p \cdot A} \cdot A.$$

(Le poids *S* se détermine en pesant le tube renfermant la substance, avant et après l'introduction de celle-ci dans le picnomètre)

⁴ Peugeot frères, de Valentigney, fabriquent des moulins très commodes pour la pulvérisation des matériaux cassants, faciles à manier et travaillant proprement et sans bruit.

Détermination de l'humidité, de l'hygroscopicité et du pouvoir d'imbibition. — Les combustibles bruts, notamment la houille et le lignite, laissant dégager à une température peu élevée des carbures d'hydrogène, on ne pourra, en aucun cas, effectuer la dessiccation de la substance (finement pulvérisée) à une température supérieure à 100°, et encore ne faudra-t-il pas prolonger trop longtemps le chauffage. Un chauffage énergique et trop prolongé peut, à partir d'un certain moment, déterminer une augmentation de poids par suite d'une absorption d'oxygène. (Les modifications qui en résultent pour la houille seront indiquées plus loin, à propos de la manière dont se comporte ce combustible sous l'influence de la chaleur.)

La *houille*, pulvérisée et séchée à l'air, renferme rarement plus de 2, tout au plus 3 p. 100 d'humidité, que l'on peut toujours expulser par une dessiccation à 100° prolongée pendant 3 ou 4 heures.

La dessiccation doit être plus longue pour les *lignites* et la *tourbe*, qui, à l'état sec et pulvérulent, peuvent renfermer jusqu'à 20 p. 100 d'humidité; il est bon de faire deux pesées successives après 5 ou 6 heures. Pour des déterminations rigoureuses, comme celles que l'on fait en même temps que l'analyse élémentaire, on pèsera 1 à 2 gr. de substance entre deux verres de montre s'adaptant bien exactement l'un sur l'autre, car, à l'état sec, le lignite et la tourbe sont plus ou moins hygroscopiques.

Le *coke* sec est très peu hygroscopique et n'absorbe pas plus de 2 p. 100 d'humidité dans une atmosphère qui en est saturée; un coke très humide au toucher, lorsqu'il est grossièrement concassé, perd, dans l'espace de 12 à 24 heures et par simple contact avec l'air, son humidité jusqu'à ce qu'il n'en reste plus que 1 p. 100 et même moins. Il importe de tenir compte de ce fait dans la pratique, lorsqu'on effectue, à l'expédition et à la réception, le dosage de l'eau qui n'est point hygroscopique, mais qui a seulement été retenue par le coke après son extinction (*eau d'imbibition*). Les échantillons de coke destinés au dosage de l'humidité ne doivent pas être conservés longtemps, ni être réduits en fragments plus petits que la grosseur d'une noisette. Le dosage de l'humidité doit être effectué de préférence sur une grande quantité de matière; on pèse dans une capsule de porcelaine tarée et sur une balance sensible au centigramme, 100 à 200 gr. de coke, et l'on chauffe pendant assez longtemps au bain d'air, ou au bain de sable, à 200° environ, car il ne peut se dégager que de l'eau. On détermine la perte de poids après refroidissement. On a déjà attiré précédemment l'attention sur le défaut d'homogénéité du coke. La densité différente des différentes parties correspond à une capacité d'absorption pour l'eau très variable, comme le montre l'expérience suivante :

Des fragments de coke pesés, à peu près d'égale grosseur (gros comme le poing), furent plongés pendant une demi-heure dans de l'eau chaude, puis on les laissa égoutter sur des entonnoirs et à des intervalles de temps différents, on y détermina la proportion d'eau, c'est-à-dire l'excès de poids sur le coke sec. On a obtenu les résultats suivants :

	COKE DENSE	COKE LÉGER (fragments de la couche supérieure)
	renfermaient :	
Après 1 heure	= 13,10 p. 100 d'eau.	51,96 p. 100 d'eau.
— 12 —	= 9,53 — —	26,23 — —
— 36 —	= 7,64 — —	17,22 — —

Il peut être intéressant dans certains cas de connaître la *capacité réelle d'absorption* du charbon et de la tourbe *pour l'eau hygroscopique*; on peut la déterminer, ou bien en abandonnant, à une température de 15° et sous une cloche en partie remplie de papier imbibé d'eau, la substance desséchée à 100°, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'augmentation de poids¹; ou bien en déterminant par dessiccation à 100° la perte de poids subie par la substance saturée d'humidité. La température du local dans lequel on effectue ces déterminations doit toujours rester à peu près constante, autrement il se précipiterait de l'eau sur la substance, de sorte qu'elle paraîtrait humide.

Il est à remarquer que les charbons impurs, c'est-à-dire riches en cendres argileuses, absorbent beaucoup plus d'eau que des charbons purs.

Détermination des cendres². — La dénomination de *cendres* ne s'applique pas ici au résidu de la combustion, renfermant encore de la matière carbonneuse non brûlée, et qui dans la pratique industrielle constitue les cendres (et porte aussi le nom de scorie, lorsqu'il y a eu fusion du résidu), mais bien à la somme des substances minérales fixes après combustion complète. Une cendre débarrassée de charbon renferme ou du moins peut renfermer les composés minéraux suivants: 1° Silice libre (partiellement soluble dans les hydroxydes et les carbonates alcalins); 2° Peroxyde de fer; 3° Oxydes de manganèse (rarement dans les cendres de houille); 4° Baryum à l'état de sulfate (n'a été rencontré jusqu'à ce jour que dans des cendres de houille de Silésie); 5° Aluminium à l'état de silicate; 6° Peroxyde de fer à l'état de silicate; 7° Calcium à l'état de silicate; 8° Magnésium à l'état de silicate; 9° Métaux alcalins à l'état de silicates; 10° Sulfate de peroxyde de fer; 11° Sulfate de calcium; 12° Sulfate de baryum (voy. 4°); 13° Carbonate de calcium; 14° Carbonate de magnésium; 15° Phosphate de peroxyde de fer; 16° Phosphate de calcium; 17° Sulfure de calcium; 18° Sulfure de fer.

Des analyses de cendres faites sur des matières identiques peuvent, suivant la durée de la combustion, la température à laquelle elle a été opérée, et l'accès plus ou moins facile de l'air, présenter des différences sensibles, qui s'expliquent par les causes suivantes: 1° Le carbonate de calcium est plus ou moins transformé en oxyde, silicate ou sulfure; 2° Les sulfates sont réduits en proportions variables à l'état de sulfures; 3° Les sulfures perdent du soufre, ou se transforment en sulfates, et ceux-ci, perdant ensuite leur acide sulfurique, laissent un résidu d'oxydes. Toutefois, on ne peut s'attendre à des différences de plus de 0,2 p. 100, dans les déterminations de cendres faites sur des échantillons identiques, que lorsqu'on opère sur des charbons extraordinairement riches

¹ *Richter's* Preuss. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen, t. XIX, p. 87.

² *F. Mück*: Ueber Steinkohlenasche, Bochum 1878.

en soufre (6 p. 100). Ordinairement, les résultats n'oscillent que dans des limites très étroites, pour peu que l'incinération ait été complète et que l'on ait évité avec soin les moindres pertes.

On peut sans peine réaliser ces deux conditions pour la *tourbe* et les *lignites*, qui sont facilement inflammables, peu ou point agglutinants, qui brûlent à une température peu élevée et se consomment souvent comme de l'amadou. Il en est tout autrement pour la plupart des *houilles*, qui, même lorsqu'on opère sur une poudre fine, produisent, au début de la combustion, de vives projections qui rappellent une décrépitation. Il en résulte une cause de perte, que l'on évite en effectuant l'incinération (de 1 à 5 gr.) dans un creuset couvert, ou bien, si l'on emploie des capsules en platine, en commençant à chauffer la matière très finement pulvérisée sur une flamme très petite (sur un brûleur de *Bunsen*) ou sur une plaque de fer, que l'on porte lentement au rouge. En chauffant ainsi légèrement au début, on évite non seulement les pertes par projection, mais encore, lorsqu'on opère sur des houilles collantes, la formation de coke. Le coke, une fois formé, l'incinération sur la lampe à gaz devient très difficile. Tous les charbons (même les plus collants), soumis à l'action prolongée d'une chaleur modérée, perdent complètement leurs propriétés agglutinantes, par suite de la volatilisation des produits gazeux (et de l'absorption d'oxygène); ils se laissent ensuite facilement réduire en cendre, sous l'influence d'une faible chaleur rouge. Pour les raisons précédentes, il est bon, lorsqu'on fait usage des fourneaux à moufle, d'introduire l'essai dans le moufle froid et de chauffer ensuite lentement. Une cendre ne peut pas toujours, de prime abord, être considérée comme exempte de charbon, et les parcelles qui ont échappé à la combustion, et se trouvent emprisonnées dans la cendre, ne peuvent pas être facilement reconnues par simple brassage de la masse avec une aiguille; mais on les distinguera sans peine, après avoir humecté la cendre avec de l'alcool, de préférence à l'eau, car l'alcool imbibe mieux la cendre et peut être facilement chassé par évaporation. Les parcelles de charbon se reconnaîtront facilement dans le résidu humide, non seulement à leur couleur, mais encore parce qu'elles viennent nager sur le liquide. L'emploi de l'alcool présente encore un avantage important, en ce que la cendre, souvent peu cohérente, s'attache fortement, après en avoir été humectée, aux parois de la capsule ou du creuset, et l'incinération complète est beaucoup plus rapide. Si l'on n'observe pas ces précautions, on obtient des résultats beaucoup trop élevés. Lorsqu'on chauffe au fourneau à moufle, on peut employer des vases en porcelaine. Il faut éviter, lorsqu'on travaille sur une lampe à gaz, le dépôt de suie qui pourrait se former sur les vases en platine, et dans le cas où il se serait produit, on ne doit pas frotter les endroits noircis, sans contrôler exactement le poids du vase vide (après l'avoir pesé avec la cendre). Il se produit en effet, notamment aux endroits où il s'est déposé du charbon, par suite de la dissociation des carbures d'hydrogène, une désagrégation du platine, reconnaissable à la formation d'un dépôt gris-noirâtre, constitué par du platine extrêmement divisé, et qu'il est facile d'enlever par frottement; la perte de poids qui en résulte peut être très considérable. Il est bien entendu que si la cendre présente un aspect douteux, il faut s'assurer par des pesées successives que le poids reste constant. Quelques parcelles de

schiste bitumineux conservent obstinément une couleur foncée, sans perdre sensiblement de leur poids, après avoir été exposées à l'action d'une chaleur ardente et prolongée.

La connaissance exacte de la composition des cendres d'un charbon peut parfois présenter de l'importance, par exemple pour se rendre compte de la manière dont elles se comporteront au contact des matières réfractaires. L'analyse s'effectue d'après les méthodes employées pour les silicates.

Beaucoup de cendres se désagrègent difficilement; il faut donc les réduire préalablement en poudre fine.

Les causes de perte, indiquées précédemment, ne sont pas à craindre dans les déterminations de la cendre du *coke*, toutefois l'incinération exige une température plus élevée que les houilles; il est préférable pour cette raison de l'effectuer dans un fourneau à moufle.

[La figure 4 représente un dispositif de fourneau à moufle imaginé par *Wiesnegg*; il est chauffé par une rampe à gaz de cinq becs de *Bunsen* à couronnements mobiles en fonte et dont on règle facilement la force. Dans les

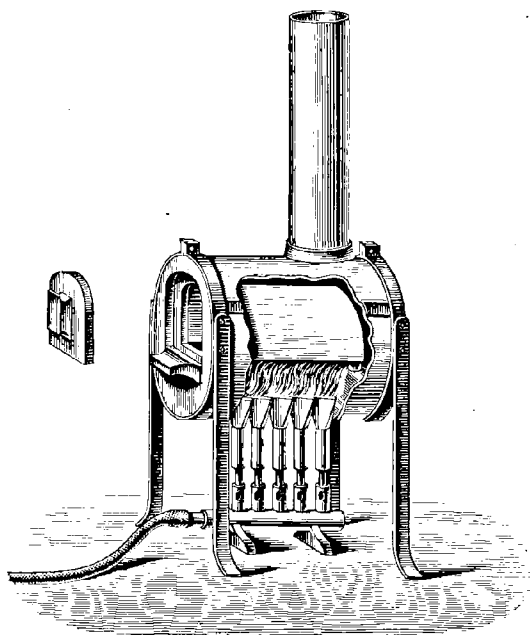


Fig. 4. Fourneau moufle de *Wiesnegg*.

laboratoires où le gaz manque, on peut le chauffer avec l'éolipyle de *Debray* brûlant, à travers un bec de *Bunsen*, des vapeurs de pétrole ou d'essence de térébenthine.]

Si l'on n'a pas de fourneau à moufle, on place le coke pulvérisé dans une nacelle que l'on introduit dans un tube à combustion, et l'on brûle au milieu d'un courant d'oxygène.

Dosage du soufre¹. — Le dosage du soufre s'effectuait, jusque dans ces derniers temps, presque exclusivement par déflagration, dans un creuset de platine, de la matière mélangée avec du salpêtre et du carbonate de sodium, lessivage de la masse fondue, etc. Cette méthode est longue, peu commode, et permet difficilement d'éviter des pertes, la matière étant projetée par petites portions dans le creuset chauffé au rouge. L'ingénieuse méthode de *A. Sauer*² (combustion de la matière dans un courant d'oxygène, et dissolution de l'acide sulfureux dans

¹ C. BALLING, *Manuel de l'Art de l'essayeur*, traduit par L. GAUTIER, p. 170.

² *Zeitschrift für anal. Chem.*, t. XII, p. 52 et 178, et t. XIV, p. 16.

l'acide chlorhydrique bromé) fournit de bons résultats, lorsqu'on opère exactement, mais est un peu compliquée. La *méthode d'Eschka*, que l'on va décrire, satisfait à toutes les exigences par rapport à l'exactitude des résultats et à la commodité de l'opération. On mélange intimement, à l'aide d'une baguette de verre, 0,5 à 1 gr. de la substance finement pulvérisée avec un mélange intime de une fois et demie son poids de 2 parties de magnésie calcinée et d'une partie de carbonate de sodium déshydraté, dans un creuset de platine ouvert, que l'on chauffe, en le maintenant dans une position inclinée, de façon à ne porter au rouge que sa partie inférieure. La combustion, que l'on active en brassant fréquemment avec un fil de platine, ne demande guère plus d'une heure. On reconnaît qu'elle est terminée, à ce que le mélange; d'une couleur grise d'abord, prend une teinte jaunâtre, rougeâtre et brunâtre. *Eschka* recommande de chauffer encore le mélange refroidi dans le creuset couvert, avec 0,5 à 1 gr. de nitrate d'ammonium pendant 5 à 10 minutes. Cette dernière opération a pour résultat de transformer en sulfate le sulfure ou le sulfite qui aurait pu se former. Le mélange refroidi est épuisé par l'eau bouillante, la solution filtrée et faiblement acidifiée par de l'acide chlorhydrique est précipitée à l'ébullition par le chlorure de baryum, etc. D'après *Fresenius*, il vaut mieux, au lieu de traiter la masse fondue par le nitrate d'ammonium, la dissoudre dans l'acide chlorhydrique bromé et précipiter l'acide sulfurique dans la solution filtrée ainsi obtenue. Il est encore préférable de procéder de la manière suivante : La masse, simplement calcinée avec de la magnésie et du carbonate de sodium, est reprise par de l'eau chaude, on ajoute de l'eau bromée jusqu'à ce que la liqueur prenne une teinte légèrement jaunâtre, on porte à l'ébullition, on décante à travers un filtre, et on lave à l'eau chaude. La dissolution aqueuse est acidulée par l'acide chlorhydrique, bouillie jusqu'à décoloration complète (pour chasser le brome), puis précipitée par le chlorure de baryum. Il faut employer de la magnésie bien calcinée pour éviter, en chauffant, la production de poussières due au dégagement de l'acide carbonique.

La magnésie aussi bien que le carbonate de sodium ne doivent renfermer que des traces d'acide sulfurique; lorsqu'on ne peut se procurer ces deux substances suffisamment exemptes d'acide sulfurique, il faut doser celui-ci dans le mélange et faire ensuite la correction nécessaire. Si le gaz dont on dispose renferme beaucoup de soufre, il faut se servir d'une lampe à alcool. Dans le cas où, après avoir humecté la masse calcinée, on distinguerait des parcelles noires (ce qui n'arrive généralement que lorsqu'on a opéré sur un coke qui n'a pas été pulvérisé assez finement), il faut traiter le résidu lavé comme primitivement.

Dosage du phosphore. — Le dosage du phosphore dans les *houilles* et les *cokes* est une opération qui se présente fréquemment, depuis le développement considérable qu'a pris dans ces derniers temps la production de l'acier, qui exige l'emploi de fer fabriqué avec des matériaux exempts, autant que possible, de phosphore. La totalité de l'acide phosphorique contenu dans les houilles peut sans doute en être facilement extraite par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique. Toutefois il est préférable de doser l'acide phosphorique dans les cendres, surtout lorsqu'on opère sur un charbon qui n'en fournit pas beaucoup, car

l'épuisement de 50 à 400 gr. de charbon est une opération peu commode. Pour rapporter à la houille ou au coke la teneur en acide phosphorique trouvée dans les cendres, il faut préalablement déterminer la proportion des cendres, puis on incinère une quantité de houille ou de coke telle qu'on obtienne 1 à 2 gr. de résidu. On effectue l'incinération de préférence dans un fourneau à moufle et on y introduit la substance disposée sur une feuille de platine dont on a relevé les bords; après s'être assuré que l'incinération est complète, on introduit la cendre encore chaude dans un petit tube que l'on peut boucher, on pèse après refroidissement, on en verse dans une capsule en porcelaine une quantité suffisante pour le dosage, et l'on en détermine le poids par une nouvelle pesée du tube. La cendre (1 à 2 gr.) est digérée pendant assez longtemps au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique concentré; et le mélange est ensuite évaporé à siccité. Le résidu est humecté avec de l'acide chlorhydrique; après l'avoir laissé reposer pendant quelque temps, on ajoute de l'eau froide (100 à 150 cent. c.), on chauffe au bain-marie, on laisse déposer et l'on filtre dans une deuxième capsule. On évapore la solution chlorhydrique presque jusqu'à siccité, en ajoutant par portions successives de l'acide azotique en excès; on reprend par de l'eau additionnée d'acide azotique et l'on verse dans un gobelet de verre. La solution, qui ne renferme que très peu de chlorures, est additionnée d'un grand excès d'une solution azotique de molybdate d'ammonium; on jette le précipité jaune sur un petit filtre, puis on le lave avec une solution de 2 parties de nitrate d'ammonium dans 20 parties d'eau et une partie d'acide azotique, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus qu'une faible coloration par le ferrocyanure de potassium. On place l'entonnoir au-dessus d'un petit gobelet de verre, et l'on dissout sur le filtre le précipité jaune avec de l'ammoniaque en s'aidant d'une petite barbe de plume (on verse d'abord l'ammoniaque qui doit servir à la dissolution dans le vase où la précipitation a eu lieu, afin de dissoudre les parcelles de précipité jaune qui pourraient adhérer aux parois). La solution ammoniacale est additionnée goutte à goutte d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le précipité jaune qui se reforme ne disparaisse plus que lentement par agitation et l'on précipite ensuite par un excès pas trop grand de mixture magnésienne¹.

Au bout de douze heures au moins, on verse le précipité sur un filtre avec la liqueur surnageante et on le lave avec une quantité toujours très petite d'ammoniaque étendue (1 : 5), jusqu'à ce que le nitrate d'argent ne produise plus qu'une faible opalescence dans le liquide filtré. Le précipité lavé est introduit encore humide dans un creuset de platine taré; on chauffe avec précaution, de manière à carboniser le filtre très lentement, et l'on incinère ensuite complètement en maintenant le creuset à moitié couvert. Dans le cas où le pyrophosphate ne serait pas tout à fait blanc, il faudrait l'humecter légèrement avec de l'acide azotique, évaporer avec précaution et calciner encore une fois. Une partie de pyrophosphate renferme 0,27928 de phosphore.

N. B. — On n'a pas à craindre que, dans le traitement primitif de la cendre, du phosphate (de fer) reste non dissous. Dans des expériences effectuées sur ce

¹ 110 gr. de chlorure de magnésium cristallisé, 140 gr. de sel ammoniac, 500 gr. d'ammoniaque d'un poids spécifique de 0,91 et 700 gr. d'eau.

point, le contraire a toujours eu lieu, même lorsqu'il restait un résidu paraissant très riche en fer (*Muck*).

Détermination du rendement en coke (Essai pour coke). — La dénomination de *détermination du rendement en coke* ou *essai pour coke* est celle généralement usitée, quoique la méthode s'applique également à des combustibles fossiles non collants. Elle comprend par conséquent d'une manière générale la détermination du résidu non gazéifiable que l'on obtient en chauffant le charbon non pulvérisé dans un creuset de platine fermé, tant qu'il se dégage des gaz combustibles entre les parois du creuset et le couvercle. Les conclusions que l'on peut tirer des résultats fournis par cet essai sur la nature des combustibles, qui ne sont pas aptes à produire du coke, seront discutées dans le paragraphe suivant (analyse élémentaire). La proportion du résidu non gazéifiable exprime pour les charbons à coke le maximum du rendement en coke; ce maximum théorique de rendement ne peut, on le comprend, jamais être atteint dans la pratique (même pour une charge bien carbonisée). Le rendement pratique peut, dans une fabrication bien conduite, être inférieur de 5 à 6 p. 100 au rendement théorique. Ce rendement inférieur a pour cause tout d'abord les déchets inévitables dans une fabrication en grand et peut en outre dépendre de la construction des fours et de la manière dont les charbons ont été éteints. La nature ainsi que la proportion du résidu de coke laissé par les houilles grasses servent à déterminer leur emploi pour tel ou tel usage, mais comme elles dépendent toutes deux de la manière dont la carbonisation a été conduite, il faudra toujours opérer celle-ci dans les mêmes conditions. Pour obtenir avec un même charbon des résultats constants, il faut observer, dans la détermination du rendement en coke, les règles suivantes¹. On emploiera : 1° 4 gr. de substance au plus (et moins pour les houilles qui se boursoufflent beaucoup); 2° des flammes d'au moins 18 centimètres de hauteur (un simple brûleur de Bunsen surmonté d'une cheminée); 3° un triangle en fil métallique mince; 4° 5 centimètres de distance entre le creuset et l'orifice du brûleur; 5° un creuset présentant une surface suffisante; 6° un creuset de plus de 5 centimètres de hauteur pour les charbons qui se boursoufflent beaucoup; 7° on chauffera presque jusqu'à disparition de toute flamme entre les parois du creuset et le couvercle. La règle 7 se comprend d'elle-même. Les autres (1 à 6) s'expliquent par le fait qu'on n'obtient pour le rendement en coke, avec des matériaux identiques, de résultats constants qu'à la condition de chauffer rapidement, et à une température suffisamment élevée; autrement le rendement en coke s'élève dans la proportion de 2 à 5 p. 100. Les règles 1 et 6 sont nécessitées par cette circonstance, que lorsqu'on opère avec des houilles qui se boursoufflent beaucoup, si le résidu de coke vient à se coller contre le couvercle (ou même contre les parois du creuset), le dégagement du gaz n'est pas complet. Lorsque ce dégagement est trop lent et incomplet, la fin de l'opération (disparition de la flamme) ne se reconnaît pas assez nettement. Lorsqu'on procède normalement, les résultats ne varient ordinairement que dans une proportion inférieure à 4 p. 100. Un chauffage plus énergique (par

¹ *F. Muck* : Chemische Beiträge zur Kenntniss der Steinkohlen, page 12 et suivantes. — Bonn, 1876.

exemple sur une lampe à soufflet) ne diminue le rendement en coke que dans une proportion insignifiante.

[Dans le procédé indiqué récemment par *Galloway*¹, de Dublin, pour la détermination de la quantité de coke et de matières volatiles que peut fournir une houille, on opère sur une quantité plus grande de substance et en évitant complètement le contact de l'air. On prend un creuset en porcelaine d'une capacité de 50 grammes, on en fait la tare avec soin, puis on le charge avec 25 grammes de l'échantillon de houille réduit en poudre, et on le ferme avec son couvercle. Cela fait, on dispose sur le fond d'un creuset en argile, beaucoup plus grand que celui en porcelaine, une couche de charbon de bois sur laquelle on place le creuset contenant la houille; on remplit l'espace autour et au-dessus de ce dernier avec de petits morceaux de charbon de bois sans poussière, et enfin on place un couvercle sur le creuset extérieur. Le charbon de bois sert à maintenir le petit creuset en position et surtout à empêcher l'oxygène de l'air d'arriver au contact de la houille. On introduit ensuite le double creuset ainsi disposé dans un fourneau, on le recouvre entièrement de coke et on chauffe au rouge pendant une heure; au bout de ce temps, on le retire du feu et, après refroidissement complet, on enlève le couvercle extérieur, ainsi que le charbon de bois qui recouvre le creuset en porcelaine; on retire celui-ci, on en détache avec soin les fragments qui adhèrent à sa surface et on le pèse avec son contenu. Le poids obtenu moins celui du creuset représente le poids du coke. Si, par exemple, ce dernier pèse 14,25 gr., le rendement de la houille essayée en coke, sera égal à 57 p. 100 :

$$\left(\frac{14,25 \times 100}{25} = 57\right),$$

et, par suite, celui en matière volatile à $100 - 57 = 43$ p. 100.]

Classification des charbons, d'après le rendement en coke. — On peut établir une méthode de classification des charbons d'après le rendement en coke (dans l'acception la plus large); toutefois les nombres limites, d'après lesquels les charbons sont groupés, ne sont pas les mêmes pour tous les gisements houillers². Ainsi pour des *charbons de Westphalie*, bien collants, c'est-à-dire fournissant encore un bon coke, et recherchés comme charbons de forge, le rendement en coke varie entre 70 et 87 p. 100. Celui des *charbons à flamme* et des *charbons à gaz* s'élève peu au-dessus de 70 p. 100 et descend au-dessous (jusqu'à 56 p. 100 pour le *cannel-coal*), celui des *houilles demi-grasses* et des *houilles sèches* varie entre 87 et 95 p. 100.

¹ *The engineering and mining Journal*, 1882.

² On entend, dans ce cas, par rendement en coke, celui des charbons *exempts de cendres*, lequel se calcule d'après la formule :

$$C' = \frac{(C - A) \cdot 100}{100 - A},$$

dans laquelle C' exprime le rendement en coke du charbon exempt de cendres, C celui du charbon avec cendres, et A la teneur en cendres.

	RENDEMENTS EN COKE.	
	Minim.	Maxim.
Les houilles collantes de la Saar donnent	70	61
Les houilles grasses à courte flamme	70,8	59,5
Les houilles demi-grasses à longue flamme	75	56,4
Les houilles maigres ou anthraciteuses.	69,9	50,9
Les houilles sèches à longue flamme.	81,9	59,9

Classification des charbons, d'après la nature de leur coke. — On peut également grouper les charbons, d'une manière avantageuse au point de vue technique, d'après l'aspect extérieur du coke qu'ils fournissent. La classification suivante, basée sur ce principe, est due à A. Schondorff ¹.

La surface libre du coke, résultant de la carbonisation de la houille finement pulvérisée dans le creuset en platine, présente un aspect :

- | | | | |
|--|---|-------|--|
| Rugueux, pulvérulent, | } | noir, | boursoufflé partout ou seulement jusque près des bords : |
| | | | I. <i>Houille sèche à longue flamme.</i> |
| | | | fritté, mais boursoufflé dans le milieu : |
| | | | II. <i>Houille maigre anthraciteuse.</i> |
| | | | fritté partout. III. <i>Houille demi-grasse à longue flamme.</i> |
| | | | grisâtre, compact et mamelonné : |
| | | | IV. <i>Houille grasse à courte flamme.</i> |
| Lisse, compact, avec un éclat métallique | | | V. <i>Houille collante.</i> |

L'intercalation des deux termes intermédiaires : II (houille maigre anthraciteuse) et IV (houille grasse à courte flamme), se justifie par la raison qu'il est presque impossible d'établir une délimitation rigoureuse et facile à distinguer entre les trois groupes principaux ; car il y a une transition graduelle des houilles sèches aux houilles demi-grasses et aux houilles grasses. Ces termes intermédiaires comprennent, par conséquent, d'une part les charbons qui réunissent les caractères des houilles sèches et des houilles maigres, et de l'autre les houilles possédant à la fois les propriétés des houilles demi-grasses et des houilles collantes, et constituent, par suite, une transition aux autres groupes de charbons. Tandis que les cokes fournis par les houilles sèches, et généralement aussi celui des houilles maigres anthraciteuses, présentent toujours, lorsqu'ils ne sont pas pulvérulents, une surface plane continue, ceux des houilles demi-grasses sont plus ou moins déchirés à leur surface par des fissures rayonnantes. Les houilles grasses à courte flamme offrent déjà une tendance au boursoufflement, qui ne se manifeste toutefois que par des gerçures pétaliformes, à arêtes vives. Le coke des houilles collantes est toujours plus ou moins gonflé, et l'on reconnaît, à l'inégalité de sa surface et à ses boursoufflures arrondies, que la masse a été complètement fondue.

Détermination de l'usage auquel peuvent servir les charbons, d'après l'essai pour coke. — Parmi les charbons des cinq groupes précédents, ceux du groupe V sont, comme il est facile de le comprendre, particulièrement propres à la fabrication du coke, du gaz et aux feux de forge, et l'on choisira,

¹ Zeitschrift f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preuss. Staate, t. XXIII, p. 155.

pour la fabrication du coke et pour les feux de forge, ceux dont le rendement en coke est le plus élevé, et pour la fabrication du gaz ceux qui en fournissent le moins. Les houilles grasses à courte flamme peuvent recevoir les mêmes applications, quoique avec moins d'avantages. Les charbons des trois premiers groupes ne conviennent que pour le chauffage des chaudières à vapeur, des fours à réverbère et des habitations. Les charbons qui fondent sous l'action de la chaleur, par conséquent les charbons gras et demi-gras, se boursoufflent dans une mesure très variable quand on les chauffe dans un creuset. Les différences que l'on observe dans le boursoufflement se manifestent bien moins quand on chauffe d'une manière normale, c'est-à-dire rapidement et fortement, que lorsque l'action de la chaleur est modérée, auquel cas on diminue la hauteur de la flamme jusqu'à 12 et même 9 centimètres, ou on augmente la distance du fond du creuset à l'orifice du brûleur. Ainsi, par exemple, la hauteur du tourteau de coke obtenu avec 1 gr. d'un même charbon peut s'élever à 14 mm. pour un feu intense et au-dessus de 50 mm. pour un chauffage modéré. Dans le premier cas, le tourteau de coke présentera une surface parfaitement arrondie, dans le second sa forme sera plus cylindrique et il remplira plus ou moins le creuset; le petit tourteau aura plus ou moins l'éclat de l'argent, le grand sera noirâtre et bien moins brillant. Deux charbons différents peuvent fournir des cokes d'égale hauteur, par l'action d'une chaleur intense, tandis que si l'on chauffe modérément, l'un pourra donner un coke peu volumineux, l'autre, au contraire, un tourteau relativement considérable. *Le degré du boursoufflement est généralement proportionnel au rendement en coke, notamment pour un rendement supérieur à 80 p. 100.* Les charbons dont le rendement en coke est inférieur à 80 p. 100 ne fournissent que rarement un coke volumineux, les charbons riches en éléments volatils (charbons à gaz) n'en donnent jamais. Il est d'un grand intérêt pratique pour le fabricant de coke de connaître la mesure du boursoufflement de charbons différents, car l'action de la chaleur devra être d'autant plus vive et plus brusque (et la charge d'autant plus forte) que le boursoufflement du charbon dans le creuset aura été plus considérable. Les mêmes considérations déterminent le choix du genre de four que l'on devra employer pour chaque sorte de charbon, du moins dans les fabriques où plusieurs systèmes de fours fonctionnent simultanément et où l'on traite différentes variétés de houille.

Essai par carbonisation des combustibles non employés pour la fabrication du coke. — Dans certains cas particuliers, il peut y avoir un intérêt pratique à connaître la proportion et la nature des éléments volatils des combustibles fossiles qui ne s'emploient pas à la fabrication du coke. Un certain nombre d'entre eux, tels que les charbons tertiaires, les lignites, la tourbe, donnent parfois un résidu qui tend à s'enflammer et à se consumer lorsque l'accès de l'air n'est pas évité avec beaucoup de soin. Dans ce cas, on enlève de la flamme le creuset encore très chaud et on le laisse refroidir dans un récipient rempli d'acide carbonique sec. Il a déjà été dit, à propos de la détermination des cendres, que toutes les houilles grasses perdent complètement leur propriété agglutinante lorsqu'on les chauffe lentement et modérément. Des charbons qui ont subi ce traitement fournissent, lorsqu'on les chauffe ensuite énergiquement, des gaz combustibles brûlant avec une flamme très peu éclairante.

Il sera encore question plus loin (page 54) du rendement en coke, au point de vue des relations qu'il présente avec la composition élémentaire des combustibles.

Les charbons desséchés et la tourbe étant très hygroscopiques, ainsi qu'on l'a indiqué précédemment, il vaudra mieux effectuer la combustion avec les substances séchées à l'air et tenir compte dans le calcul de la teneur en humidité, que l'on aura déterminée sur un échantillon spécial (voy. page 20, Détermination de l'humidité), en retranchant non pas la proportion d'humidité de la somme des autres éléments, mais l'oxygène et l'hydrogène contenus dans l'humidité de l'oxygène et de l'hydrogène trouvés par la combustion.

Il vaudra mieux déterminer la *teneur en cendres* par un essai spécial que par pesée de la nacelle après la combustion, car après cette opération les résultats peuvent être trop faibles par suite de la décrépitation des charbons (voy. page 21, Détermination des cendres), ou trop élevée par suite d'un peu de bioxyde de cuivre qui aura pu tomber dans la nacelle.

Analyse élémentaire. — (Cette description s'applique principalement à la houille, aux lignites et à la tourbe. Le coke est rarement soumis à l'analyse élémentaire, la détermination directe du carbone et par suite la valeur calorifique que l'on en déduirait pourraient seules être d'un intérêt pratique.)

a. Pratique de l'analyse. — La pratique de l'analyse organique élémentaire a été si souvent décrite dans les différents traités de chimie analytique, que l'on se bornera ici à l'indication de quelques précautions et à signaler une nouvelle grille à combustion, construite par *Glaser* et représentée par la figure 5.

À deux extrémités du fourneau à gaz sont deux supports en fer montés sur une plaque de même métal. Ils portent deux bandes parallèles reliées entre elles; verticalement au-dessus de chaque bande se trouve une tringle ronde en fer, boulonnée aux deux bouts à chaque support. Des plaques d'argile portant une rainure en haut et en bas peuvent être facilement placées entre les bandes de fer et la tringle située au-dessus, et servent à supporter, comme le montre la figure 6, les gouttières en fer qui, rapprochées les unes des autres, forment une sorte de canal demi-cylindrique dans lequel on loge le tube à combustion. On voit une de ces gouttières en bas, à droite, dans la figure 5. Les flammes des brûleurs placés au-dessous des gouttières en fer chauffent d'abord celles-ci; une partie de la flamme passe à travers les trous du canal en fer, se croise par-dessus le tube à combustion et sort ensuite par les orifices du couvercle en argile (fig. 5). La forme de ce couvercle concentre la chaleur sur le tube. Grâce à cette disposition, le tube est chauffé au-dessus et sur les côtés.

Le tube à combustion est ouvert aux deux bouts; de *a* en *b* (fig. 7), il contient de la tournure de cuivre oxydée et de l'oxyde en grains, retenus par des bouchons en toile de cuivre; en *b c* est une spirale en cuivre oxydé. Dans la partie *a d* se trouve la nacelle avec la substance; enfin, en *d e*, une spirale en cuivre fixée à un fil de même métal. Le tube, enveloppé dans une toile métallique, est introduit dans le canal du fourneau, après qu'on a enlevé trois rigoles en fer, là où se trouve la nacelle. Alors, avec des bouchons en caoutchouc, on réunit l'extrémité antérieure du tube avec un tube à chlorure de calcium non pesé et la partie postérieure avec les appareils à purification, à dessiccation et les gazomètres.

Dans ces appareils (fig. 5), *a*, qui communique par le tube *d* avec le gazomètre à oxygène, et *a'*, qui communique par *l* avec le gazomètre à air, contiennent tous

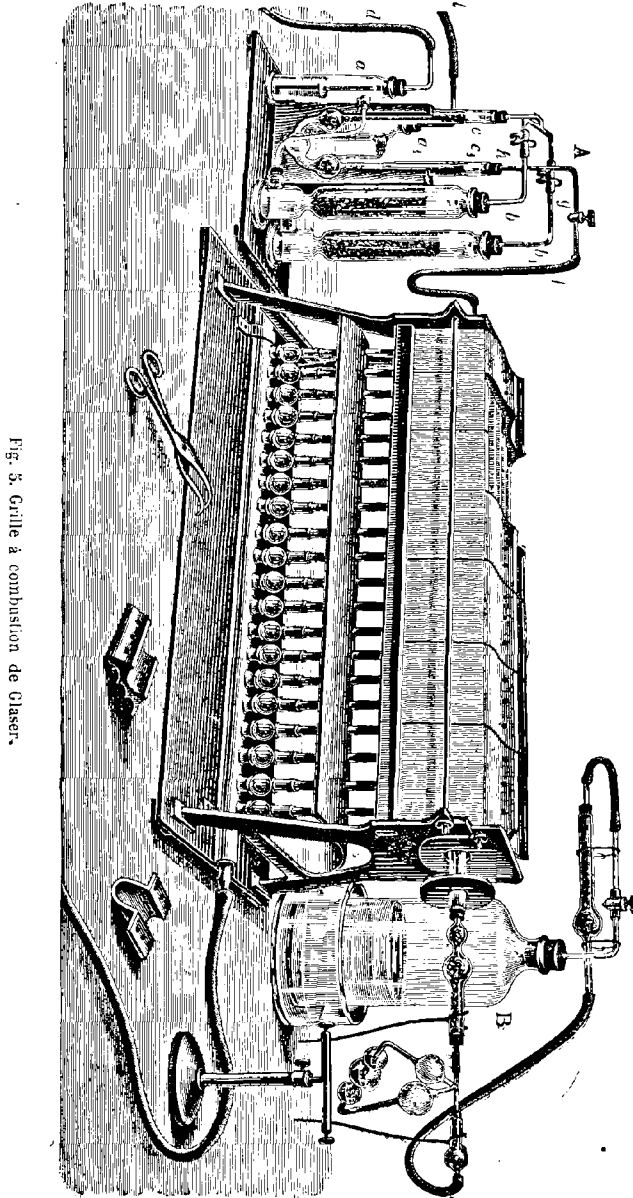


Fig. 5. Grille à combustion de Glaser.

deux une lessive de potasse; *b* et *b'*, dans les deux tiers inférieurs, renferment du chlorure de calcium, et dans le tiers supérieur, de la chaux sodée. Enfin, le

tube en U *cc*, par lequel passeront l'air et l'oxygène, est rempli de chlorure de calcium; il communique avec le tube à combustion par le tube en caoutchouc *f*, et le tube de verre *g*, muni d'un robinet de verre. L'aspirateur B sert à faire passer à travers l'appareil un courant d'air ou d'oxygène; il est formé par une cloche tubulée plongeant dans un cristalliseur plein d'eau; en ouvrant le robinet du tube adapté dans le bouchon qui ferme la tubulure, on aspire l'air et on établit une différence de niveau de 12 à 15 centimètres ¹.]

Grâce au mode de chauffage graduel et régulier que l'on obtient à l'aide de cet appareil, les tubes à combustion se conservent fort bien, de telle sorte qu'ils peuvent servir à effectuer plusieurs douzaines de combustions. De bons tubes ne se déforment que peu ou point, même après un long usage, mais ils se transforment plus ou moins en porcelaine de *Réaumur*. Il est très convenable de placer le tube à combustion sur des anneaux en fil de fer fixés aux deux extrémités de la grille, de telle sorte

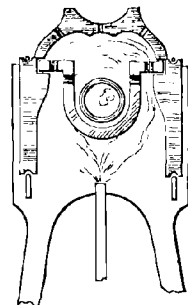


Fig. 6. Grille de Glaser; section transversale.

qu'il soit maintenu à une distance de 1 à 2 mm. de la rigole en fer. Par la libre suspension du tube, on évite un frottement du verre sur le métal lorsqu'on fixe les bouchons. Il est également convenable de recouvrir la rigole en fer d'une couche d'amiante très mince, toutefois cela n'est pas absolument nécessaire.

On ne doit chauffer la portion du tube contenant la nacelle que lorsque la partie antérieure renfermant l'oxyde de cuivre est portée au rouge vif, afin que les carbures d'hydrogène les plus volatils, qui se dégagent au début, ne tra-

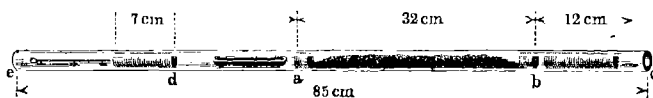


Fig. 7. Tube à combustion.

versent pas l'appareil absorbant sans avoir été brûlés. On devra, pour la même raison, ne faire passer, au commencement de la combustion, qu'un courant d'oxygène très lent. La partie antérieure du tube doit être portée à une température très élevée, notamment lorsqu'on brûle des lignites ou de la tourbe, afin d'éviter une forte condensation d'eau en avant du bouchon. Lorsque le dégagement des gaz est presque terminé, le contenu de la nacelle commence à rougir l'extrémité postérieure et se consume peu à peu vers la partie antérieure. Lors qu'il est entièrement consumé, on élève la température et on accélère le courant d'oxygène; autrement, lorsqu'on opère sur des houilles maigres peu combustibles ou sur du coke, un résidu pourrait facilement échapper à la combustion totale. Après avoir complètement chassé, par un courant d'air, l'oxygène qui remplit le tube à combustion et l'appareil absorbant (ce dont on doit s'assurer en approchant une allumette incandescente de l'orifice de l'appareil à potasse), on laisse refroidir et l'on effectue les pesées.

¹ Voyez, pour plus de détails, *Frésenius*. Analyse quantitative, 4^e édit. franç., p. 600.

Des substances très riches en soufre doivent, comme on sait, être mélangées pour la combustion avec du chromate de plomb, car une partie du soufre peut être entraînée sous forme d'acide sulfureux dans l'appareil absorbant (et aussi à l'état d'acide sulfurique, lorsque les cendres du charbon sont très ferrugineuses¹). On évite toutefois cet inconvénient (d'une manière suffisante pour la pratique) en introduisant dans la partie antérieure du tube une couche de 3 à 4 centimètres de pierre ponce granulée, que l'on a agitée avec du chromate de plomb pulvérisé.

Dosage de l'azote. — Le dosage de l'azote dans les combustibles (qui s'élève de quelques dixièmes à 2 p. 100) présente peu d'intérêt pour la pratique. Lorsqu'on fait usage de la méthode de *Will et Warentrapp*, il faut recevoir l'ammoniaque, pour le dosage volumétrique, dans de l'acide sulfurique, parce que l'acide chlorhydrique est trop fortement coloré par les produits empyreumatiques pour permettre de reconnaître facilement, lors du titrage, la réaction finale.

b. Représentation des résultats. — Les résultats des déterminations précédentes sont ordinairement représentés de la manière suivante :

NOMS DES COMBUSTIBLES	I				II			III		
	COMPOSITION DU CHARBON (cendres comprises)				COMPOSITION DU CHARBON (cendres non comprises)			HYDROGÈNE rapporté à 1000 parties de carbone		
	C p. 100	H p. 100	O + Az p. 100	Cendres p. 100	C p. 100	H p. 100	O + Az p. 100	dispo- nible	com- biné	TOTAL
Anthracite	90,566	1,558	4,164	3,912	94,044	4,621	4,555	11,47	5,76	17,25
Houille sèche	90,099	3,669	5,806	2,426	92,559	5,761	3,900	35,44	5,28	40,72
Houille demi-grasse à longue flamme	86,202	4,592	5,857	3,569	89,221	4,744	6,035	44,72	8,41	52,85
Houille demi-grasse	86,554	5,053	5,842	2,571	88,807	5,185	6,008	49,93	8,45	58,58
Houille grasse (charbon à coke).	79,775	4,754	10,457	5,054	94,005	4,984	11,013	42,96	16,41	59,57
Charbon à gaz.	77,273	5,872	11,505	5,552	86,642	6,204	12,454	57,59	18,65	76,04
Lignite (charbon bitu- mineux).	68,856	5,468	21,599	4,086	71,789	5,700	22,511	55,28	54,40	69,68
Lignite fibreux	59,557	6,216	27,597	6,850	65,708	6,670	29,621	46,50	58,11	104,61
Lignite terreux	65,521	4,587	24,946	4,956	68,935	4,825	25,240	22,55	47,58	69,95
Tourbe.	56,102	5,451	35,052	5,595	59,501	5,761	54,958	25,50	75,64	99,14

Pour faciliter les comparaisons on a rapporté l'hydrogène à une quantité constante de carbone (1000 parties; colonne III du tableau précédent), et l'on entend par hydrogène *combiné* la proportion de cet élément que l'on peut sup-

¹ Zeitschr. f. anal. Chem., t. XIV, p. 46.

poser combinée à l'oxygène pour former de l'eau; le surplus constitue l'hydrogène *disponible*. L'azote a été calculé avec l'oxygène.

c. *Conclusions tirées des résultats de l'analyse élémentaire.* — Quoique les résultats de l'essai pour coke, c'est-à-dire la détermination du rendement en coke rapporté au charbon, abstraction faite des cendres, puissent jusqu'à un certain point renseigner sur la qualité des charbons et leurs applications à tel ou tel usage, la connaissance de la composition élémentaire peut seule fournir des indications exactes. C'est ainsi que deux charbons de composition centésimale identique peuvent donner des rendements en coke très différents, et inversement des charbons dont le rendement en coke est identique peuvent avoir une composition centésimale très différente. Il peut ainsi se présenter des cas d'isomérisie comme on en rencontre fréquemment dans les véritables combinaisons organiques (au nombre desquelles on ne peut pas toutefois ranger les combustibles fossiles).

La proportion des substances qui se volatilisent lors de la carbonisation dépend généralement moins de la proportion d'oxygène que de la proportion d'hydro-

IV		IVa		V	Va		VI	VII	VIII	IX
1 KILOGRAMME DE CHARBON (cendres comprises) fournit		1 KILOGRAMME DE CHARBON (cendres non compr.) fournit		RENDEMENT EN COKE du charbon (cendres comprises)	RENDEMENT EN COKE du charbon (cendres non comprises)	HEMIDITÉ INITIALE des charbons séchés à l'air	EAU hydrosopique à 45°	POIDS SPÉCIFIQUE	S	Ph
Unités de chaleur	Kilogr. de vapeur	Unités de chaleur	Kilogr. de vapeur	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100		de la substance (cendres comprises)	
15174	15,88	15792	16,54	94,27	94,05	} 0,9—5,4	4,744	1,610	1,542	—
16618	17,58	17010	17,80	95,02	92,84		1,732	1,574	0,721	—
16326	17,08	17028	17,80	89,31	88,97	} 0,9—5,4	2,140	1,421	1,412	—
16828	19,60	17268	18,04	78,35	77,60		—	1,298	0,921	0,005
15128	15,84	15930	16,68	77,52	76,12	} 0,9—5,4	—	1,412	1,446	0,007
—	—	—	—	60,51	58,66		3,144	1,185	2,145	—
12958	13,48	15476	14,08	55,28	51,29	(11,470)	—	1,306	1,000	—
11406	14,94	12242	12,80	48,20	44,40	(13,219)	—	—	1,268	—
11806	12,56	12090	12,64	49,71	47,10	(16,540)	—	—	—	—
9886	10,56	10510	10,92	—	—	—	—	—	0,510	—

gène. Ce fait se comprend facilement, si l'on se rappelle que 12 parties en poids de carbone peuvent être volatilisées (à l'état de CH_4) par 4 parties d'hydrogène, mais seulement par 52 parties d'oxygène (à l'état de CO_2). Toutefois la désignation d'hydrogène *disponible* ne doit pas être comprise dans ce sens, que seule la proportion d'hydrogène supérieure au $\frac{1}{8}$ de la proportion d'oxygène ou la

quantité qui se trouve sous forme d'hydrocarbures est éliminée pendant la distillation sèche, pas plus que, pour les hydrates de carbone, la totalité de l'hydrogène combiné s'élimine sous forme d'eau. Mais il est certain que les charbons, la tourbe et nombre d'autres substances organiques fournissent des produits de distillation d'autant plus riches en carbures d'hydrogène, notamment en carbures appartenant à des séries élevées (à partir de $C^{20}H^4$), qu'ils renferment plus d'hydrogène disponible, compris dans le sens indiqué. On reconnaît déjà ce fait pour les meilleurs charbons à gaz, à la nature de la flamme fournie par les gaz qui se dégagent pendant la carbonisation. — La teneur en hydrogène disponible ne donne pas sans doute une mesure exacte du rendement et de la qualité du gaz qui serait produit en grand, toutefois sa détermination, à côté de celle du rendement en coke, a une valeur d'autant plus appréciable qu'on ne possède pas de méthode qui permette de déterminer la valeur des charbons, au point de vue de la fabrication du gaz, par un essai de laboratoire. Cette valeur, fixée exclusivement d'après le rendement en coke, pourrait être très exagérée dans le cas d'une houille en elle-même très riche en oxygène ou devenue telle par suite d'une désagrégation et dont le rendement en coke peut, pour cette raison, être aussi faible que celui d'une houille riche en hydrogène disponible. La connaissance de la composition élémentaire des combustibles fossiles, considérés comme produits de l'exploitation des mines, est d'une grande importance pour le producteur comme pour le consommateur, eu égard à leur identification et à leur comparaison. A cet effet il faut, comme il a été dit précédemment, que les résultats de l'analyse élémentaire et ceux de la détermination du rendement en coke se complètent mutuellement.

CHAPITRE III

DÉTERMINATION DE LA VALEUR CALORIFIQUE DES COMBUSTIBLES

Généralités. — La détermination de la quantité de chaleur que peut dégager un combustible en brûlant, c'est-à-dire de sa *valeur calorifique*, offre une importance capitale dans son essai.

Elle peut s'effectuer de trois manières différentes : premièrement *par le calcul, en se basant sur les résultats de l'analyse organique élémentaire*, ensuite en déterminant la proportion d'un oxyde métallique quelconque réduit par le combustible (*méthode de Berthier*); enfin, troisièmement, *par combustion d'une quantité pesée* de matière et mesure directe de la chaleur dégagée pendant la combustion.

En outre, on établit quelquefois la valeur d'un combustible en observant ses effets appliqués à un but déterminé. C'est ainsi que l'on peut très bien essayer un charbon en vue de son emploi pour le chauffage des appartements, en établissant la quantité de charbon nécessaire pour maintenir pendant 12 heures l'atmosphère d'une enceinte donnée à une température déterminée, en vue de son emploi pour le chauffage des chaudières, par comparaison du travail effectué par la machine avec le travail que fournit cette même machine quand on fait usage d'un autre combustible, etc. On comprend que de pareils essais ne présentent qu'une valeur relative et qu'il ne puisse en être plus longtemps question ici.

Détermination de l'effet calorifique par calcul, d'après les résultats de l'analyse élémentaire. — On admet dans ce cas que tous les combustibles sont essentiellement formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, et que l'oxygène, sans être toutefois combiné à l'état d'eau avec une quantité précisément équivalente d'hydrogène, est cependant éliminé sous cette forme pendant la combustion; par conséquent, l'oxygène et une proportion correspondante d'hydrogène ne participent pas à la production de la chaleur. Si de plus on admet que l'effet calorifique absolu de l'hydrogène, déterminé expérimentalement par divers physiciens, est égal à 54 500 calories (c'est-à-dire les quantités de chaleur qui sont nécessaires pour élever d'un degré la température de l'unité de poids d'eau) et celui du carbone à 8000 calories, l'effet calorifique d'un combustible sera donné par la formule :

$$W = \frac{54\,500 (H - \frac{1}{8} O) + 8000 C}{100},$$

dans laquelle W représente nombre de calories mises en liberté par la combustion d'une partie en poids du combustible complètement séché à l'air, O l'oxygène, C le carbone, H l'hydrogène, exprimés en proportions centésimales. En divisant par 657 le nombre trouvé pour W , on obtient la proportion d'eau à 0° , qui peut être convertie en vapeur à 100° par une partie en poids du combustible, c'est-à-dire le pouvoir de vaporisation *théorique*, qui est celui que l'on obtiendrait si le combustible brûlé, à l'abri d'un excès d'air, se transformait intégralement en acide carbonique et en eau, et si la chaleur dégagée par les gaz pouvait être utilisée au point qu'ils s'échappassent avec une température de 0° . Telle est théoriquement la limite de l'effet utile des combustibles; il va sans dire que dans la pratique elle peut à peine être atteinte d'une manière approchée.

Si, comme on le suppose, le carbone et l'hydrogène étaient brûlés à l'état d'éléments libres, cette méthode pourrait encore fournir des résultats assez satisfaisants, mais en réalité il n'en est pas ainsi, car ces corps se trouvent dans les combustibles sous forme de combinaisons diverses, qui ne donnent pas toujours en brûlant les mêmes quantités de chaleur. Il faut encore remarquer que les quantités très petites de combustibles employées pour l'analyse élémentaire ne représentent que rarement une moyenne exacte de la matière à analyser et que la teneur en substances minérales (cendres) varie beaucoup, surtout pour les combustibles fossiles — par suite des impuretés qui s'y trouvent accidentellement mélangées.

Détermination de l'effet calorifique par la méthode de Berthier. — Cette méthode est basée sur l'hypothèse que la quantité de chaleur que fournit un combustible quelconque en brûlant est proportionnelle à la quantité d'oxygène absorbé et par suite aussi à celle du plomb que peut réduire le combustible. On détermine cette dernière quantité en calcinant dans un creuset une quantité pesée du combustible à essayer, convenablement desséchée et intimement mélangée avec un excès de litharge (oxyde de plomb), puis en retirant et en pesant le régule de plomb qui s'est déposé au fond du creuset.

Cette méthode, quoique d'une exécution facile, ne peut cependant pas fournir de résultats exacts, parce que l'hypothèse sur laquelle elle repose est fautive. Une partie d'hydrogène se combine, comme on sait, avec autant d'oxygène ou réduit autant d'oxyde de plomb que 5 parties de carbone, et les chaleurs de combustion de ces éléments sont entre elles comme 54,5 : 8; il s'ensuit qu'une même quantité de plomb réduit correspond à une chaleur de combustion égale à $5 \times 8 = 24$ pour le carbone et à $54,5 \times 1 = 54,5$ pour l'hydrogène. La méthode est donc d'autant moins exacte que la substance à analyser renferme plus d'hydrogène par rapport au carbone.

Détermination directe de la chaleur effectivement dégagée pendant la combustion d'une matière combustible. — On peut effectuer cette détermination : 1^o En mesurant l'élévation de température que fait éprouver à une quantité déterminée d'eau ou d'air, la combustion d'une partie en poids du combustible (*calorimètre*); ou bien, 2^o En pesant la quantité de glace à 0° qui peut ainsi être amenée à fusion; ou enfin, 3^o En déterminant le poids de la quantité d'eau à une température connue (ordinairement à 100° ou à 0°) qui peut être vaporisée dans les mêmes circonstances.

Calorimètre. — *Calorimètre de Rumford.* — Parmi les nombreux calorimètres employés ou seulement décrits par divers physiciens, l'appareil de *Rumford* est celui qui fournit les meilleurs résultats, et en outre son mécanisme est fort simple et son maniement facile.

Cet appareil se compose d'un vase cylindrique en fer-blanc ou en zinc, pouvant contenir 200 à 500 kgr. d'eau, sur le fond duquel est soudé un petit cylindre ouvert à sa partie inférieure, d'environ 20 centimètres de hauteur et de 10 centimètres de diamètre. Ce cylindre intérieur se termine supérieurement par un col de 1 centimètre $\frac{1}{2}$ de diamètre, auquel s'adapte hermétiquement un serpentín en plomb, qui sert à enlever aux gaz de la combustion la chaleur développée par la combustion de la matière à essayer, pour l'abandonner à l'eau de réfrigération contenue dans le grand cylindre en zinc, et à conduire ensuite à l'extérieur les gaz refroidis.

Un petit fourneau en tôle s'adapte à l'intérieur du petit cylindre. On y introduit une quantité exactement pesée du combustible à essayer, après en avoir préalablement enflammé une petite partie, on lute à l'argile les joints circulaires entre le fourneau et le réfrigérant, et l'on détermine la combustion de l'essai à l'aide d'une soufflerie qui amène de l'air au petit fourneau, du reste clos en dessous. On continue l'expérience, c'est-à-dire l'insufflation de l'air, tout en brassant fréquemment l'eau du réfrigérant, jusqu'à ce que sa température ne s'élève plus, mais commence, au contraire, à baisser. Si l'on s'arrange de façon que la température de l'eau de réfrigération avant l'expérience soit inférieure à celle de l'air extérieur du même nombre de degrés qu'elle surpassera cette température, l'essai une fois terminé, — ce qui peut s'obtenir facilement à l'aide d'une expérience préliminaire, — on pourra négliger complètement toutes les pertes de chaleur qui peuvent se produire par rayonnement ou par le dégagement des gaz, et l'on déduira simplement la chaleur développée par la combustion de l'essai de l'élévation de température subie par l'eau de réfrigération et les vases avec lesquels elle est en contact. Si, par exemple, l'eau de réfrigération pèse 275 kgr., le récipient en zinc 22,250 kgr. (équivalent à 2,150 kgr. d'eau d'après la capacité calorifique du zinc), le fourneau en fer 2,250 kgr. (= 0,250 kgr. d'eau), le serpentín en plomb 28 kgr. (= 0,880 kgr. d'eau), ce qui fait une somme de 278,260 kgr. d'eau, et si la température de l'eau de réfrigération a été élevée de $11^{\circ},8$ C. par la combustion de 1 kgr. de matière à essayer, cette quantité équivaldra à $11^{\circ},8 \times 278,26 = 5285$ calories, autrement dit, avec 1 kgr. du combustible essayé on pourra convertir en vapeur à 100° $\frac{5285}{657} = 51,540$ kgr. d'eau à 0° .

*Calorimètre de Bolley*¹. — Par suite de la difficulté d'obtenir un échantillon moyen exact avec les petites quantités de matières servant pour les déterminations, surtout quand il s'agit de combustibles fossiles, on ne peut jamais, dans les essais en petit, compter sur une exactitude rigoureuse des résultats. Pour obvier à cet inconvénient, *Bolley* a modifié le calorimètre de *Rumford* de façon que tout en échauffant une quantité d'eau plus considérable, on puisse en même temps

¹ *Manuel d'essais et de recherches chimiques.* Trad. par L. GAUTIER, 2^e édition française, p. 666.

prolonger l'expérience jusqu'à l'évaporation d'une partie de l'eau, et qu'il soit par suite possible de la continuer aussi longtemps que l'on voudra, et d'opérer sur des quantités plus grandes de matière.

[Le calorimètre de *Bolley* est représenté au dixième de sa grandeur réelle par la figure 8. A est la chambre à feu et B la chaudière à vapeur cylindrique et verticale, qui est entourée d'un manteau en bois C; D est le tuyau d'entrée pour l'air, qui porte la grille à son extrémité supérieure, et E le pied de fonte. A la partie inférieure de la boîte à feu A est adapté le tube *a*, qui sert pour l'introduction du combustible. Ce tube est fermé par la porte *b*; celle-ci est à doubles parois, comme cela a lieu ordinairement pour les foyers des chaudières, afin de diminuer le rayonnement de la chaleur par cette voie. La porte elle-même aussi bien que la double paroi intérieure sont munies d'orifices pour l'observation de la marche de la combustion. L'orifice de la porte est fermé avec une feuille de mica. Le mode de fermeture de la porte est analogue à celui des cornues à gaz. Dans la partie supérieure de la boîte à feu est adapté le tube *d*, destiné à donner issue aux gaz de la fumée; son prolongement extérieur *e* sera décrit plus loin avec détails. La boîte à feu est en fer forgé, le col du tube *a* et le tuyau à fumée *d* sont en fonte. La chaudière à vapeur B, en fonte dans ses parties inférieure et supérieure, en tôle dans sa partie cylindrique, entoure la boîte à feu A. *f* est le tube à vapeur, auquel est suspendu le tube plus large *g*, qui descend au-dessous du niveau de l'eau *h*. Les vapeurs se dégagent par l'espace annulaire compris entre *f* et *g*, et en suivant cette voie elles perdent l'eau qu'elles peuvent entraîner et qui tombe dans le tube *g*. *i* est une ouverture pratiquée dans le couvercle de la chaudière, qui sert pour verser l'eau et peut être fermée avec un bouchon de fer. *k* est un couvercle mobile qui, à l'aide de la vis *l* et de la barre *m*, peut être fixé solidement sur la chaudière. Le manteau C est fait avec des douelles de tonneaux; entre cette enveloppe et la chaudière B est un espace creux, qui est rempli avec de l'étoffe, afin de diminuer autant que possible les pertes de chaleur. D est un tube de fonte, qui en *n* est mis en communication avec une soufflerie à l'aide d'un tube de caoutchouc; il porte les deux embases *o* et *p*, dont la supérieure *p* est munie de trous nombreux, afin que le vent sortant par *s* du tube D puisse arriver sur la grille *q* et dans l'espace A. Autour du tube D est en outre adapté la cuvette *r*, qui pendant l'expérience est remplie avec de l'eau par le tube *t*, afin d'obtenir une fermeture hermétique. D et toutes les parties qui y sont fixées peuvent être élevés ou abaissés dans la coulisse *u*, afin de pouvoir enlever la cendre et les scories de la grille et des embases *p* et *o*, ainsi que de la cuvette *r*. Pour maintenir cette partie de l'appareil à la hauteur convenable, le pied E porte des chevilles horizontales *v*; en faisant tourner D légèrement sur son axe, on pousse sur ces chevilles d'un côté le tube *t*, servant en même temps à supporter l'appareil, et de l'autre côté la pièce de fonte *w*. Occupons-nous maintenant de la deuxième partie de l'appareil, c'est-à-dire du canal pour la fumée avec le dispositif destiné à refroidir les gaz; cette partie essentielle du calorimètre à vapeur n'a pas besoin, pour être comprise, d'être représentée par une figure. Au tube *d* s'adapte un tube horizontal en laiton, dont la section n'est pas circulaire mais ovale, afin que la surface soit augmentée proportionnellement à la section. Ce tube se frouve dans une auge en zinc avec enveloppe de bois; cette auge a une

largeur de 27 centimètres inférieurement et de 56 centimètres supérieurement; elle est haute de 45 centimètres et longue de 1^m,80; pendant l'expérience on la

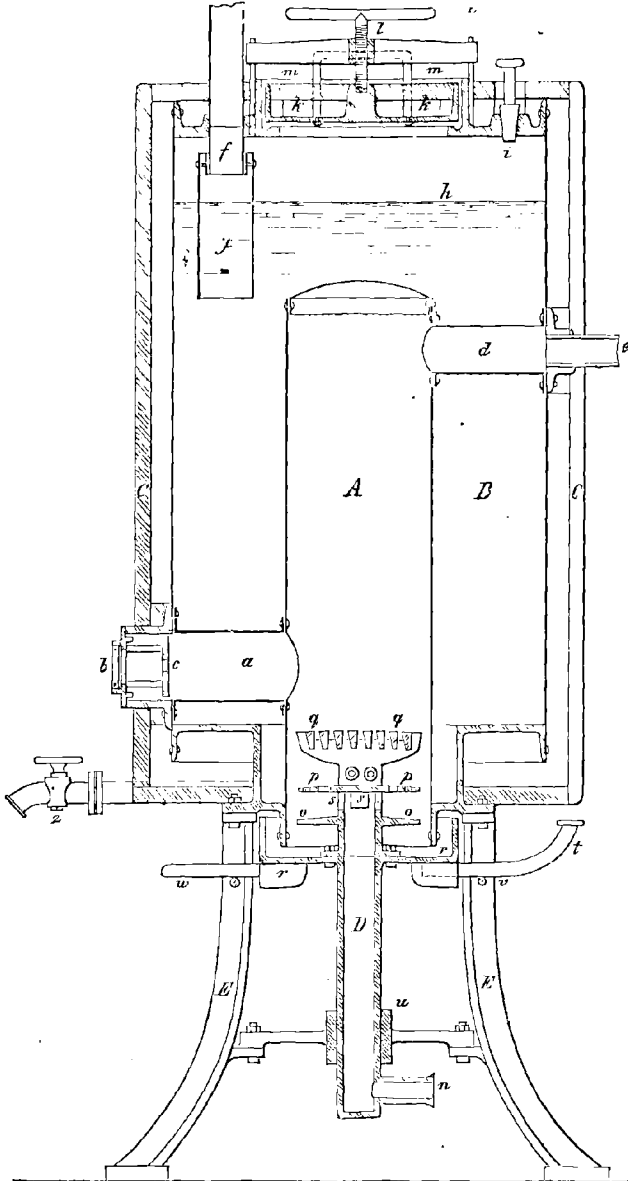


Fig. 8. Calorimètre de Bolley.

remplit avec de l'eau. Derrière ce tube horizontal et le réfrigérant, s'adapte un deuxième tube tout à fait semblable, afin de refroidir autant que possible les gaz

de la fumée. C'est par ce tube que se dégagent les gaz dans un tuyau de cheminée ordinaire. Dans ce dernier, près de la courbure, est placé un thermomètre afin de mesurer la température du mélange gazeux à sa sortie. Un serpentín dans un réfrigérant, analogue à ceux en usage pour la distillation de l'alcool, n'offre pas une forme convenable pour donner issue aux gaz de la fumée, parce que les circonvolutions gêneraient trop le courant d'air, ce qui rendrait la combustion difficile.

Les opérations préliminaires à exécuter pour faire une expérience sont les suivantes : On remplit la chaudière jusqu'en h à peu près et de façon que le poids de l'eau introduite soit connu. On se sert pour cela d'un vase de fer-blanc muni d'un fond en forme d'entonnoir et d'un tube d'écoulement avec robinet; ce vase est en outre pourvu d'un col étroit, dans lequel est fixé latéralement un petit tuyau d'écoulement, par lequel l'eau s'échappe quand le vase est près d'être trop plein. Ce vase est exactement jaugé, et il sert également pour recueillir l'eau qui reste dans la chaudière, et que l'on fait écouler par le robinet a adapté au fond de celle-ci. On note la quantité de l'eau versée et sa température. Les auges, qui contiennent l'eau de réfrigération pour la fumée, sont remplies de la même manière, et l'on prend également note du poids et de la température de l'eau. L'appareil rempli, on commence à chauffer. Dans ce but, on dépose sur la grille une petite quantité de charbon de bois pesée et par-dessus un peu du combustible que l'on veut essayer, après l'avoir convenablement divisé et pesé, et avoir déterminé son humidité par une expérience séparée. La porte b est fermée et l'on allume le feu en insufflant de l'air par D ; lorsque le combustible placé sur la grille se trouve en pleine incandescence, on en ajoute encore une petite quantité. Pendant la combustion on observe la température de l'eau de réfrigération contenue dans les auges, et dans ce but on agite fréquemment le liquide, afin que sa température soit la même dans tous les points. On doit également noter le niveau du compteur à gaz au commencement de l'expérience. On continue le chauffage, jusqu'à ce que le niveau de l'eau de la chaudière se soit abaissé de h jusqu'à environ 5 — 6 centimètres du couvercle de la boîte à feu. Cette différence de hauteur correspond à environ 25 — 50 kgr. d'eau. Si l'on veut continuer plus longtemps l'expérience, on verse par i une quantité d'eau pesée (mesurée) et dont on connaît la température, et on en tient compte.

L'expérience terminée, on retire les charbons qui restent sur la grille, et on les éteint en les enfermant dans un vase de tôle. On les pèse et on retranche leur poids du poids total du combustible ajouté. A la rigueur on devrait déterminer ce qui est combustible dans ce résidu, parce que ce n'est pas du combustible inaltéré. Le charbon de bois employé au commencement pour allumer est également porté en déduction, c'est-à-dire que l'on calcule avec les données d'une expérience particulière son effet calorifique, que l'on retranche de l'effet total.

Ce dernier se compose : 1° De la quantité de chaleur qui est nécessaire pour élever la température de l'eau de la chaudière à 100°, plus celle qu'il faut pour produire la quantité de vapeur formée; 2° De la quantité de chaleur qui était nécessaire pour échauffer le poids connu de la chaudière à 100° (si des

vapeurs d'une température et d'une tension plus élevées ne se sont pas produites); 5° De l'élévation de la température des quantités d'eau mesurées contenues dans les deux auges; 4° De l'élévation de température que conservent encore les gaz lors de leur sortie par le tuyau de la cheminée. Le volume de l'air insufflé est lu sur le compteur, et, si l'on s'est servi d'un manomètre et si l'on a pris soin que son niveau reste sensiblement le même pendant toute la durée de l'expérience, on peut transformer le volume en poids, puis, à l'aide de la chaleur spécifique de l'air et de la température observée, calculer la quantité de chaleur qui a été nécessaire pour cette élévation de température. — On doit considérer comme très faible la perte de chaleur résultant du rayonnement et de la conductibilité de la surface extérieure de la chaudière, car l'enveloppe en bois de celle-ci offre une élévation de température à peine sensible. Avec les 4 facteurs précédents de l'effet total, cette perte peut être négligée sans grand inconvénient.]

Les déterminations calorimétriques effectuées avec l'appareil de *Bolley* ont certainement une valeur plus grande que celles obtenues à l'aide du calorimètre de *Rumford*, parce qu'il permet d'employer une quantité plus grande de matière, mais son emploi est limité en raison de sa complication et des frais assez considérables que comportent son exécution et son installation.

Chaudière à vapeur. — L'usage d'une chaudière à vapeur, qui fait rarement défaut dans un établissement industriel, où l'essai d'un combustible offre toujours de l'intérêt, permet d'effectuer de la manière la plus simple et aussi la plus sûre les expériences calorimétriques, d'autant plus que la matière est alors brûlée dans les conditions mêmes où l'industrie l'emploie. Depuis 1842, on a pratiqué sur une grande échelle, dans différents pays, des essais de vaporisation à l'aide de cette méthode; c'est ce qu'ont fait, par exemple, *Johnson* en Amérique (de 1842 à 1845), de la *Bèche* et *Playfair* en Angleterre (1848), *Hartig* en Saxe (1857 et 1858), *Brix* à Berlin, *Sawerwein* à Hanovre (1862), et récemment divers expérimentateurs dans les chantiers de la marine impériale allemande à Danzig et à Wilhelmsbaven.

On va indiquer brièvement le procédé à suivre dans ce cas, en se basant sur les données fournies par ces expériences.

Tout d'abord il faut veiller avec un soin particulier à ce que le combustible employé pour l'essai représente un échantillon moyen exact. Il est impossible de fixer une règle générale pour obtenir ce résultat; pour la houille, il suffira dans la plupart des cas de prélever sur une quantité assez considérable — environ la charge d'un wagon — la quantité de matière nécessaire pour l'essai par division successive et en remuant fréquemment à la pelle, mais en évitant un triage des morceaux, puis de sécher l'échantillon à l'air, en le laissant séjourner pendant plusieurs jours étendu dans un local sec et en le remuant fréquemment avec la pelle.

Pour la houille, il n'est pas indifférent d'opérer sur des fragments plus ou moins considérables ou sur du menu. Dans ce dernier cas, l'effet calorifique est toujours moindre, parce qu'une partie du combustible échappe plus facilement à la combustion en tombant à travers les intervalles de la grille, ensuite parce que l'agglomération du combustible et la résistance à l'accès de

l'air sont plus considérables que lorsqu'on emploie de la houille en morceaux et rendent la combustion plus difficile, et enfin parce que le menu de houille est proportionnellement plus riche en matières terreuses que la houille en morceaux.

On peut apprécier cette différence par les exemples cités plus loin; dans toutes les expériences on a exclusivement employé des morceaux de la grosseur d'une noix jusqu'à celle du poing, lorsque le contraire n'est pas expressément indiqué.

Dans le voisinage de la chaudière, on installe, pour son alimentation, deux réservoirs à eau en bois ou en fer, munis de niveaux d'eau en verre et placés à une hauteur telle que l'eau s'en écoule par chute libre dans la chaudière; on y applique en outre des échelles, graduées en versant des quantités d'eau pesées à une température déterminée. On établit la communication de ces réservoirs avec la chaudière au moyen de robinets disposés de façon que la chaudière puisse être alimentée alternativement par l'un des réservoirs pendant que l'on remplit l'autre à nouveau. Afin de simplifier les calculs, en négligeant complètement la chaleur absorbée par l'eau de la chaudière, par la chaudière elle-même et par la maçonnerie, on chauffe la chaudière avant de commencer l'essai et l'on ne commence celui-ci que lorsque la température de l'eau dans la chaudière a atteint 100°, ce qui se reconnaît facilement à la sortie des vapeurs par le tube de dégagement. On laisse alors s'achever la combustion des charbons ardents qui se trouvent sur la grille, jusqu'à ce qu'il n'en reste que tout juste ce qu'il faut pour déterminer l'inflammation du combustible à essayer; c'est alors que l'on introduit ce dernier en en jetant sur la grille une proportion convenable, pesée et parfaitement séchée à l'air. L'essai proprement dit commence à partir de ce moment. Il faut tout d'abord noter le niveau réel de l'eau dans la chaudière et dans les réservoirs, ainsi que la température de l'eau d'alimentation, déterminations que l'on devra répéter de temps en temps, notamment avant chaque alimentation de la chaudière. On entretient le feu d'une manière appropriée à la nature du combustible à essayer, jusqu'à ce que l'on ait ajouté la dernière portion de la quantité pesée pour l'essai (environ 1500 à 2000 kgr.). On laisse brûler cette dernière partie, jusqu'à ce qu'il n'en reste plus qu'une quantité sensiblement égale à celle qui a déterminé au début l'inflammation du combustible. A ce moment l'essai est terminé.

Vers la fin de l'expérience l'alimentation de la chaudière doit être conduite avec précaution, de telle sorte que le niveau de l'eau y soit exactement le même qu'au début; dans ce cas, on n'a pas à tenir compte dans le calcul du contenu de la chaudière, mais seulement de la quantité et de la température de l'eau écoulée des réservoirs d'alimentation.

Pour *calculer l'effet calorifique*, c'est-à-dire la quantité d'eau à 0° qui est convertie en vapeur à 100° par une partie en poids de la matière à essayer, on procède de la manière suivante : On ramène d'abord les indications des échelles des réservoirs d'alimentation à la température pour laquelle elles ont été établies (corrections que l'on peut complètement négliger pour les essais qui n'exigent pas une très grande précision); on réduit ensuite à 0° la quantité d'eau évaporée et on calcule le poids de l'eau à 0° qui aurait été évaporée par une quantité de

chaleur égale à celle employée à évaporer l'eau à la température observée, en se servant de la formule :

$$V = \frac{v \ 657 - vt}{657}.$$

On ne tient pas compte dans ce calcul de la température et de la composition des gaz qui se dégagent, quoique, comme il a déjà été indiqué, une grande quantité de chaleur soit complètement perdue, ou du moins ne serve qu'à déterminer le courant d'air et non l'évaporation de l'eau. Mais comme avec le même combustible, et aussi avec des combustibles différents, en admettant que le feu soit habilement dirigé par le chauffeur, ce qui est très important, ces pertes ne sont sujettes qu'à peu de variations, on pourra les négliger sans nuire au but de l'expérience, qui est la détermination de l'effet de vaporisation qu'il est possible d'obtenir avec le combustible essayé. L'analyse des gaz de la combustion n'est nécessaire que lorsque l'on veut faire une détermination exacte et scientifique de l'effet calorifique absolu ou bien lorsqu'il s'agit en même temps d'essayer un appareil de chauffage. On pourra recommander dans ce cas l'appareil de *Winkler* pour l'analyse de gaz¹ ou mieux encore la burette à gaz de *Bunte*, récemment mise en usage.

Les essais de combustibles les meilleurs et les plus exacts de ce genre, qui aient été faits jusqu'à ce jour, sont ceux qui ont été effectués dans le laboratoire d'essais pour le chauffage à Munich².

Exemple. — On a évaporé, d'après la méthode précédente, dans une chaudière à vapeur, aux chantiers de Wilhelmshaven, 15760,5 kgr. d'eau correspondant à 15759 kgr. à une température moyenne de 16°², après réduction de cette quantité donnée par les échelles à la température à laquelle elles ont été établies. On a employé à cet effet 1626 kgr. de houille provenant de la mine de Ringeltaube, près Witten. Pour la réduction de cette quantité d'eau à 0°, nous poserons les équations :

$$V = \frac{v \ 657 - vt}{657} = \frac{15759 \times 657 - 15759 \times 16,2}{657} = 15409.$$

Par conséquent 1626 kgr. de houille de la provenance indiquée ont évaporé 15409 kgr. d'eau à 0° ou 1 kgr. de charbon 8,246 kgr. d'eau à 0°.

Voici, pour la comparaison, les quantités d'eau évaporées dans la même chaudière par :

1 kgr. charbon de la mine de Shamrock, en Westphalie . . .	8,555 kgr. d'eau.
1 kgr. — — Constantin-le-Grand, en Westphalie.	8,489 —
1 kgr. — — Vollmond, en Westphalie.	8,209 —
1 kgr. houille maigre de la mine d'Alstaden, en Westphalie. . . .	7,050 —
1 kgr. — — de Piesberg, près Osnabrück.	7,057 —
1 kgr. d'une houille anglaise très renommée (Nixons Navigation).	8,412 —
1 kgr. charbon de Newcastle.	7,567 —
1 kgr. — d'Écosse	6,945 —
1 kgr. — de la mine Franziska, près Witten	8,402 —
1 kgr. — de même provenance, mélangé avec $\frac{1}{8}$ de menu.	7,802 —

¹ Voyez C. BALLING, *Manuel de l'Art de l'Essayer*, édit. française par L. GAUTIER, p. 179.

² Voyez BUNTE, Bayer. Industrie und Gewerbebl. 1879.

Pour la *détermination du résidu non brûlé du combustible*, on rassemble, après refroidissement, les scories et les cendres, qui se trouvent sur la grille et dans le cendrier, et qui constituent la *cendre pratique*, on les pèse et on en calcule la proportion p. 100. Une séparation et une détermination spéciale des fragments de charbon non brûlés contenus dans cette masse présentent rarement de l'intérêt. Toutefois, il ne faudra pas négliger de tenir compte dans ce cas du combustible employé pour l'allumage au début de l'expérience.

Pour ce qui concerne la *propriété de la cendre*, on ne s'occupe guère que de son degré de fusibilité. Les meilleures qualités de charbon donnent une cendre qui s'agglomère facilement et forme des scories qui s'enlèvent aisément de la grille. Mais si la cendre est facilement fusible, — ce qui est souvent le cas pour des charbons qui contiennent beaucoup de pyrite, — elle bouchera les intervalles de la grille et en attaquera fortement les barreaux.

Appendice. — Consistance (cohésion) des combustibles. — Pour déterminer le degré de cohésion, on se sert d'un cylindre en fer-blanc de 1 mètre de long et de 80 cent. de diamètre, mobile à l'aide d'une manivelle autour de deux tourillons placés à ses extrémités. Ce cylindre est muni d'une porte à glissière pour l'introduction des charbons et renfermé à l'intérieur trois cloisons de 0^m,45 de largeur, fixées suivant les génératrices du cylindre. On le remplit avec le charbon à essayer réduit en fragments du poids de 250 à 500 gr. A l'aide de la manivelle, on lui fait faire 50 tours lentement, on retire ensuite les charbons et on les jette sur un tamis incliné à 40° et dont les mailles ont 30 mm. carrés. Le poids des fragments, qui ne passent pas à travers les mailles, rapporté à 100 parties du charbon employé, donne le nombre exprimant la cohésion. On a trouvé, par exemple, en opérant de cette manière, que la cohésion d'un charbon de Newcastle était 77,5, celle d'un charbon de Piesberg 75,6, celle du charbon anglais Nixons Navigation 48,8, celle d'un charbon de la mine Vollmond 42,2 et celle d'un charbon à gaz de Westphalie de 61 à 71.

CHAPITRE IV

PYROMÉTRIE

Généralités. — La *pyrométrie* comprend la mesure des températures élevées, et en particulier de celles qui ne peuvent plus être déterminées à l'aide du thermomètre à mercure. Pour des raisons pratiques, il conviendra de traiter, à côté des méthodes et des appareils pyrométriques, les applications du thermomètre à mercure qui exigent l'emploi de précautions particulières, indispensables lorsqu'il s'agit de mesurer de basses températures.

De nos jours, des mesures exactes de températures élevées ne sont plus que rarement effectuées dans la pratique industrielle ; dans la plupart des cas, lorsqu'il faut observer une certaine température, on se base sur des indications plus ou moins certaines données par la pratique. Mais si cette manière de procéder est suffisante dans bien des cas, il en est cependant d'autres fort nombreux dans lesquels il est désirable de connaître réellement le degré de température ; et il est hors de doute que, pour bien des opérations techniques, l'observation plus exacte de la température et sa prise en considération présenteraient de très grands avantages. Le présent chapitre de cet ouvrage a pour but de généraliser l'usage des méthodes pyrométriques, en examinant celles qui sont d'une application pratique.

On a employé ou proposé, pour la mesure des températures élevées :

- 1° La dilatation des corps solides.
- 2° La dilatation des liquides.
- 5° La dilatation de l'air ou d'autres gaz.
- 4° Les variations de la force expansive des gaz confinés.
- 5° La différence entre les points de fusion de divers alliages.
- 6° La transmission de la chaleur par rayonnement ou conductibilité à des appareils analogues aux thermomètres.
- 7° L'échauffement subi par des corps froids au contact de corps qui ont été chauffés à la température que l'on se propose de mesurer (déterminations calorimétriques de la température).
- 8° La contraction éprouvée par les matières argileuses quand on les chauffe (pyromètre de *Wedgwood*).
- 9° La variation de la vitesse de propagation du son (pyromètre acoustique).
- 10° Le degré de clarté ou la couleur de la lumière rayonnée par des corps incandescents (pyromètre optique).

- 11° L'électricité thermique.
- 12° La variation dans la résistance à la transmission de l'électricité.
- 15° La dissociation (pyromètre à marbre de *Lamy*).

En considération du but de cet ouvrage, on devra renoncer à un examen tout à fait détaillé des nombreux pyromètres que leur inexactitude rend inapplicables, ainsi qu'à la démonstration de leur inutilité et de ses causes; il suffira de renvoyer le lecteur aux travaux de *Fischer*¹ et de l'auteur de ce chapitre², dans lesquels on trouvera tous les renseignements désirables. La plupart des pyromètres sont basés sur la dilatation inégale que subissent deux corps solides différents, ordinairement deux métaux, sous l'influence de la chaleur. Mais tous les corps solides, lorsqu'ils ont été refroidis après avoir été soumis à une température élevée, éprouvent des changements durables dans leurs dimensions, et ces changements s'accroissent, lorsque l'action de la chaleur a été fréquemment renouvelée. Pour cette raison, on devrait rejeter tous ces pyromètres. D'après *Fischer*, le pyromètre à graphite de *Steinle* et *Hartung* serait en quelque sorte plus pratique; c'est pourquoi nous l'avons plus spécialement décrit plus loin.

Parmi les appareils thermométriques qui reposent sur la dilatation des liquides, le thermomètre à mercure mérite seul d'être pris ici en considération; on a bien proposé, pour l'observation des températures élevées, des thermomètres avec des métaux ou des alliages fondus, mais ils ne sont propres à aucun usage.

L'augmentation du volume ou de la force expansive des corps gazeux sous l'influence de la chaleur permet sans contredit la mesure la plus exacte des températures élevées. Mais l'appareil qui sert à ces essais, le thermomètre à air³, est si compliqué, si peu transportable et d'un maniement si incommode, que l'on exécute très rarement des déterminations exactes de températures à l'aide de cette méthode, même dans les laboratoires installés pour les recherches scientifiques. On a souvent essayé de donner une forme plus commode au thermomètre à air, mais on n'y est parvenu qu'au détriment de la précision et de l'exactitude. Les thermomètres à air avec récipient métallique ne peuvent s'employer qu'à une température au-dessous du rouge, car à des températures plus élevées il se produit une notable diffusion entre le contenu du récipient et l'atmosphère environnante; pour des mesures approchées de températures au-dessous du rouge, il est infiniment préférable d'employer le pyromètre à graphite, qui est bien plus commode. Les récipients en porcelaine que l'on peut seulement employer à la chaleur rouge sont très fragiles et deviennent perméables après quelques déterminations, même dans les recherches de laboratoire les plus délicates; ils sont absolument

¹ *Dingler's Polyt. Journ.* 1877, t. 225, p. 272 et. 465. — 1878, t. 250, p. 519.

² Programme de l'École industrielle de Schemnitz, 1875; en extrait dans: *Dingler's Polyt. Journ.* 1875, t. 495, p. 516, et dans *Poggendorff's Annalen*, 1875, t. 149, p. 186.

³ Une étude approfondie sur le thermomètre à air pour les températures élevées se trouve dans un travail de l'auteur, paru dans le programme de Pâques de l'École industrielle de Chemnitz en 1873 et dans les *Annales de Poggendorff*, 149, p. 188, ainsi que dans les recherches de *Erhard* et *Schertel* sur le point de fusion des alliages de *Prinsep*, publiées dans l'*Annuaire des mines du royaume de Saxe* pour 1870.

inapplicables pour les usages techniques. Pour cette raison on ne dira rien de plus du thermomètre à air.

L'observation du point de fusion de divers alliages a été recommandée de différents côtés pour la détermination des températures; mais ce n'est que tout récemment que les recherches de *Erhard* et de *Schertel* (voyez plus loin) ont établi pour les points de fusion des valeurs certaines et par suite rendu la méthode réellement applicable.

En diminuant, au moyen de la conductibilité ou du rayonnement, la chaleur à mesurer jusqu'à un degré mesurable au thermomètre à mercure, on n'obtient en aucune façon des résultats comparables.

Les méthodes calorimétriques méritent plus d'être recommandées pour les usages techniques et, pour cette raison, elles seront décrites d'une manière complète.

La diminution de volume (la contraction) des corps argileux peut se produire à la longue et à basse température d'une façon tout aussi marquée que sous l'influence d'une forte chaleur dans un temps plus court; en outre, elle dépend absolument de la nature de la substance employée et ne peut donc être d'aucune utilité pour la mesure des températures.

Les pyromètres acoustiques ne sont pas applicables dans la pratique, quoiqu'ils puissent peut-être donner des résultats exacts, lorsqu'ils sont bien employés. Quant aux méthodes optiques, elles sont, d'une part, trop compliquées pour la pratique, et d'autre part tout à fait incertaines, à cause de l'influence qu'exerce le degré de clarté du local où se fait l'expérience.

Les pyromètres thermo-électriques donnent non seulement entre eux des résultats différents, mais encore, par l'usage prolongé du même instrument, il se produit des variations si grandes qu'il ne faut pas songer à une application réellement pratique.

Le pyromètre de *Siemens* (voyez plus loin), qui est basé sur les variations dans la résistance à la transmission de l'électricité, fournit d'excellents résultats.

Les hypothèses sur le phénomène de la dissociation, sur lesquelles *Lamy* a basé la construction de son pyromètre calcaire, sont absolument fausses, de sorte que cet appareil semble tout à fait inapplicable.

Pyromètre à graphite de Steine et Hartung. — La figure 9 représente une des dispositions de ce pyromètre, qui peut être construit sous des formes différentes, selon les applications auxquelles il est destiné. Le tube protecteur *a* porte, par l'intermédiaire de l'épaulement *k*, la boîte *b*, qui renferme l'appareil indicateur et la graduation. Concentriquement au tube *a* sont disposés les tubes *c* et *d* percés de trous; le tube *c* est fixé inférieurement au tube *a* et il est muni d'un prolongement sans trous *l*; sa partie supérieure traverse sans frottement l'épaulement *k*, de telle façon qu'un déplacement relatif des extrémités de *a* et de *c* puisse se produire sans obstacle. Cette mobilité est nécessaire, parce que lorsqu'on se sert de l'instrument, ces deux tubes prennent une température différente et par conséquent se dilatent inégalement. Le prolongement inférieur *l* du tube *c* renferme un bâton de graphite *g*, sur lequel repose le tube *d*. Lorsque l'on chauffe la partie inférieure de l'appareil, *l* se dilate notablement, tandis que le bâton de graphite ne subit pas de dilatation linéaire sensible; par conséquent

le tube *d* glissera vers le bas par rapport au tube *c*. Sur l'extrémité supérieure de *d* repose le bras court d'un levier coudé, dont le point d'appui est fixé, ainsi que tout le reste de l'appareil indicateur, à une plaque solidement reliée elle-même avec le tube *c*. Le mouvement du long bras de levier est transmis à l'arbre de l'indicateur au moyen d'une petite chaîne en nickel, un petit ressort à boudin,

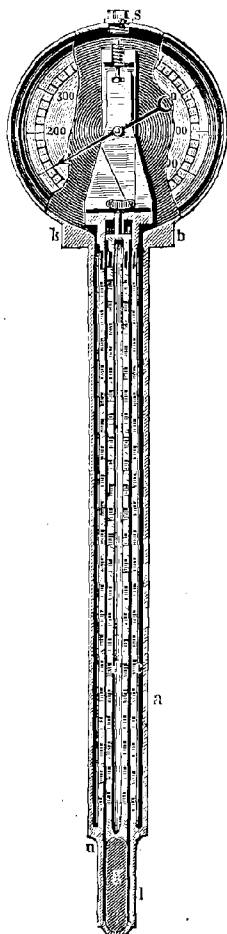


Fig. 9. Pyromètre
à graphite
de Steidle et Hartung.

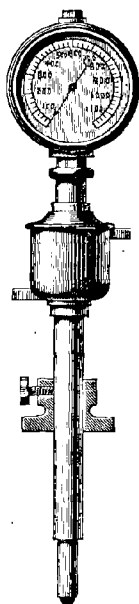


Fig. 10.
Pyromètre
à
graphite.

fixé à l'arbre, empêche celui-ci de tourner tant qu'il ne subit pas l'action du levier. Les tubes concentriques très rapprochés *c* et *d* prennent très approximativement la même température, subissent par conséquent une égale dilatation et ne donnent lieu à aucun mouvement de l'appareil indicateur. La rotation de l'aiguille indicatrice n'est donc produite que par la dilatation de la pièce *l*, qui fait descendre le bâton de graphite *g* et par suite le tube *d*. Il suffit donc d'exposer la partie *l* à la température que l'on veut mesurer. Afin que la pièce *l* ne soit pas détériorée par la chaleur, on donne aux tubes *a*, *c* et *d* une longueur telle qu'ils ne puissent être échauffés notablement, ou bien, comme le montre la figure 10, la partie supérieure de *a* est revêtue d'un manchon muni de deux tubes, à l'aide desquels on entretient un courant continu d'eau froide. Si le pyromètre doit être employé dans une

position horizontale, l'appareil indicateur présente une disposition un peu différente : l'arbre de l'indicateur se trouve dans le prolongement du tube et la boîte contenant l'échelle est encore dans une position verticale comme l'indique la figure 11.

Lorsque pyromètre ne doit être introduit dans un foyer que de temps en temps, on pratique dans la maçonnerie une ouverture assez large pour pouvoir y adapter l'instrument, et la fermer lorsqu'on n'en fait pas usage, avec un bouchon ou un couvercle en argile réfractaire, en fer, etc.

Si, au contraire, le pyromètre doit rester à demeure dans le foyer, on le fixe de façon que la flamme entoure sa partie sensible; dans ce cas, il est bon de mettre une distance suffisante entre le foyer et l'appareil indicateur, en les séparant au moyen d'une colonne verticale creuse (fig. 12). Si la température est assez élevée pour que la partie sensible de l'appareil soit portée au rouge, celui-ci se détériore assez rapidement par suite de l'oxydation du tube en fer *l*;

c'est pourquoi les constructeurs recommandent de ne pas exposer d'une manière continue l'instrument à l'influence directe d'une température très élevée, mais dans les cas où il est nécessaire d'observer sans interruption de très hautes températures, de le placer dans un endroit adjacent dont la température est en rapport avec celle du véritable foyer, mais est moindre, ou bien dans une niche ménagée sur le côté du foyer (fig. 15), ou bien encore dans un étui protecteur présentant d'épaisses parois en fer (fig. 14).

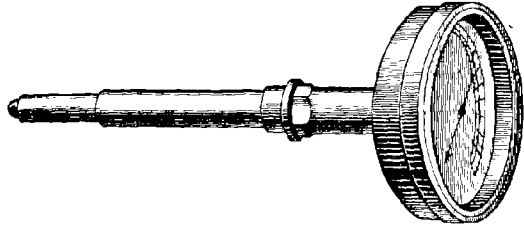


Fig. 11. Pyromètre à graphite horizontal

L'intensité du feu restant autant que possible constante, si l'on place d'abord le pyromètre directement dans le foyer, et ensuite dans la niche ou dans l'étui protecteur, on pourra déterminer approximativement le rapport entre la température du foyer et celle de la niche ou de l'étui; il serait encore préférable de laisser un pyromètre à demeure dans l'étui ou la niche et d'en introduire de temps en temps un deuxième dans le foyer proprement dit; on observerait alors à quelle température du foyer correspondent les degrés lus sur le second pyromètre. Dans les cas très fréquents de la pratique industrielle, où il importe peu de connaître le degré réel de température, mais où il s'agit seulement de savoir si l'on a atteint ou non une certaine température reconnue suffisante pour le but que l'on se propose, on se contentera de la simple observation de la température de l'espace adjacent, sans la comparer avec la température réelle. Mais il ne faut pas perdre de vue que la température de l'étui protecteur ne donne qu'une image approximative de celle du foyer propre-

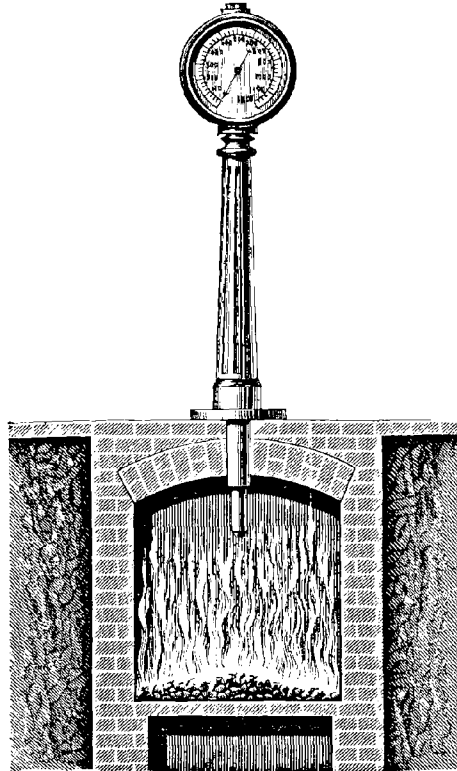


Fig. 12. Pyromètre à graphite disposé sur un foyer.

ment dit; les variations sont plus lentes dans l'espace adjacent, de sorte que les indications du pyromètre, lorsque la température s'élève, sont relativement un peu

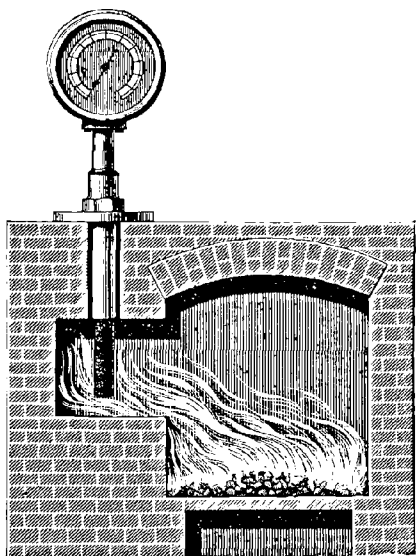


Fig. 15. Pyromètre à graphite placé à côté du foyer proprement dit.

trop faibles, et un peu trop fortes, lorsque la température s'abaisse. Toutefois, même lorsque la chaleur reste constante, la même température du local adjacent ne correspond pas toujours à la même température du foyer, parce que la détérioration de la maçonnerie et de l'étui protecteur, les variations dans la direction et l'intensité du tirage et dans le refroidissement extérieur exercent une influence sur le rapport entre les deux températures.

*Fischer*¹ a essayé le pyromètre à graphite et a trouvé que jusqu'aux températures approchant de 450° il donnait des résultats assez exacts; on peut le recommander sans hésiter pour tous les cas dans lesquels il n'est pas nécessaire de l'exposer à une température supérieure. Après

un refroidissement rapide, il peut sans doute donner lieu à des erreurs considérables; mais il redevient exact au bout de quelques heures. Dans tous les cas,

il faut éviter autant que possible un refroidissement rapide. Si l'instrument est devenu faux, on pourra de nouveau le régler à l'aide de la clef qui l'accompagne et dont l'une des extrémités a la forme d'un tournevis et l'autre celle d'une clef de montre. On dévisse, à l'aide du tournevis, la vis de serrage S (fig. 9), on introduit l'autre extrémité dans l'ouverture libre et l'on amène par rotation l'aiguille à la position exacte qui correspond à la température régnante. Les constructeurs recommandent de procéder au réglage de l'instrument lorsque la partie

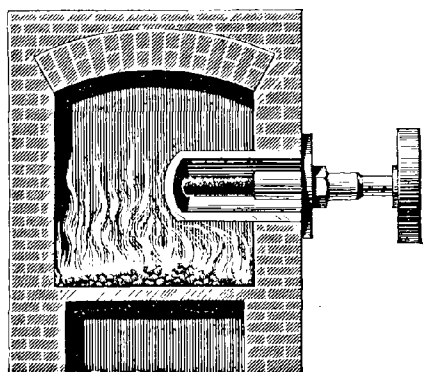


Fig. 14. Pyromètre à graphite protégé par un étui en fer.

sensible est plongée dans de l'eau en vive ébullition. Dans ce cas, l'aiguille devra être naturellement amenée à la division 100°.

¹ *Dingler's Polyt. Journ.* 1878, t. 250, p. 321 à 324.

A des températures plus élevées, le pyromètre à graphite est moins exact; l'instrument essayé par *Fischer* donnait pour une température approchant de 600° une indication trop élevée d'environ 100°, marquait par conséquent 700°. D'un autre côté, on ne saurait mettre en doute que, lorsque l'instrument est constamment exposé à une température s'élevant jusqu'au rouge, des variations continues dans les dimensions du tube de fer *l* (fig. 9) se produiront nécessairement, ce qui rendra indispensable un fréquent ajustage à une température connue. Malgré ces différents défauts, le pyromètre à graphite est chaudement recommandé par *Fischer* pour les usages industriels, parce que son maniement est très facile et permet une lecture directe de la température, ce qui permet à un ouvrier ordinaire de se diriger à l'aide de cet instrument. Le prix d'un pyromètre à graphite varie, selon ses dimensions et son ornementation, de 88 fr. à 152 fr.

Application du thermomètre à mercure à la détermination des températures élevées. — Quoique l'emploi du thermomètre à mercure soit limité par le point d'ébullition relativement bas de ce métal, on peut cependant s'en servir avec avantage dans bien des cas où jusqu'à présent on ne l'a pas employé fréquemment, particulièrement pour l'essai des gaz qui s'échappent des cheminées, essai qui fournit souvent des indications utiles pour apprécier l'utilisation de la chaleur dans un foyer. Ainsi, par exemple, dans un foyer de chaudière à vapeur, la température de l'atmosphère de la boîte à fumée ne devrait jamais être assez élevée pour qu'elle ne puisse être mesurée à l'aide du thermomètre à mercure.

Toutefois, avant d'employer un thermomètre à mercure, il faut toujours s'assurer que la température ne peut pas atteindre un degré dangereux pour l'instrument. A cet effet, on introduit dans le milieu dont la température doit être mesurée, et on l'y laisse séjourner quelques minutes, un morceau de plomb, de préférence une section circulaire d'un tuyau de plomb, ou à son défaut, une feuille de plomb ou un autre morceau de plomb aplati et percé d'un trou; si le plomb ne fond pas, la température n'est pas trop élevée pour le thermomètre à mercure. Si l'appareil présente à sa partie supérieure une ouverture verticale, on y introduira le fragment de plomb suspendu à un fil métallique; si l'ouverture est horizontale ou oblique, on attachera le morceau de plomb avec un fil métallique à une petite tige de fer et on l'introduira avec la tige par l'ouverture. Il faudra naturellement donner au fil ou à la tige une longueur telle que le fragment de plomb parvienne exactement à l'endroit dont on veut déterminer la température; on bouche l'ouverture, pendant le séjour du fil ou de la tige dans l'appareil, avec de l'argile, pour éviter l'introduction d'air froid.

Les thermomètres ordinaires de 2 à 4 décimètres de long, employés dans les laboratoires, peuvent rarement être appliqués directement aux observations de température dans les appareils de chauffage, parce qu'il s'agit le plus souvent de déterminer la température d'un milieu entouré d'une épaisse maçonnerie. Il faut employer pour cette raison des thermomètres suffisamment longs et construits spécialement pour le but que l'on se propose, ou bien il faut introduire dans l'espace dont on veut connaître la température un corps approprié, l'y laisser séjourner quelque temps, puis l'en retirer rapidement et en mesurer la température à l'aide d'un thermomètre ordinaire.

L'emploi de thermomètres suffisamment longs a l'avantage de permettre à tous moments la lecture de la température, et de constater rapidement même de petites variations. Mais ces thermomètres coûteux, à cause de leur longueur, se brisent facilement lorsqu'on ne les manie pas avec le plus grand soin, ou bien éclatent par suite d'une élévation trop brusque de la température, ou bien, lorsqu'ils sont installés à demeure sur le lieu de l'expérience, peuvent éclater par suite de la pression de la vapeur de mercure quand la température atteint un degré inusité. De toutes façons, il faut donner à ces thermomètres une enveloppe protectrice suffisamment solide; ils seront montés dans un tube en fer ou en laiton de telle sorte que la partie qui porte l'échelle soit seule visible; le mieux est de pratiquer dans le tube protecteur deux fentes longitudinales assez larges, à travers l'une desquelles on observe l'échelle (en verre opale transparent), tandis que l'autre donne la lumière nécessaire pour la lecture. Le thermomètre ne doit être fixé au tube protecteur que sur un seul point (autant que possible à la partie supérieure), parce qu'autrement la dilatation inégale du métal et du verre pourrait déterminer la rupture de ce dernier; on empêche le choc de la partie inférieure libre contre l'enveloppe, par l'interposition d'un peu d'amiante. Le réservoir à mercure, lorsqu'il s'agit de déterminations très exactes, peut faire complètement saillie en dehors du tube protecteur; mais l'instrument doit alors être manié avec beaucoup de soin, afin de n'être pas brisé par les chocs, ou de ne pas éclater par une brusque variation de température.

Si le réservoir doit être mieux protégé contre les chocs et accuser cependant rapidement de petites variations de température, on l'enferme dans le tube protecteur, mais on perce de trous la portion du tube qui l'entoure; malgré cette disposition, on a encore quelques précautions à observer pour éviter la rupture du verre par suite d'un changement très brusque de température. Ces ouvertures devront être nettoyées de temps en temps, quand, par l'usage, elles seront bouchées par de la suie, de la cendre ou d'autres matières analogues.

Si l'on enveloppe entièrement le réservoir dans le tube protecteur complètement fermé à sa partie inférieure, on n'aura pas à craindre une rupture même pour une élévation de température très brusque et considérable; mais alors l'instrument perd un peu de sa sensibilité; il ne permet plus de reconnaître de petites et brusques variations de température et donne des indications trop faibles lorsque la température s'élève, trop fortes lorsque la température s'abaisse. Ces inconvénients sont d'autant plus sensibles que les parois du tube protecteur sont plus épaisses et plus éloignées du réservoir à mercure. Lorsqu'un thermomètre se trouve fixé à demeure dans une position verticale et possède un tube protecteur en fer, on peut remplir l'espace vide entre le réservoir et la paroi du tube avec du mercure, qui communique facilement la chaleur du tube au thermomètre.

Si l'on emploie de longs thermomètres dans une position verticale, ils peuvent avoir, comme les thermomètres ordinaires, un espace vide au-dessus du mercure, parce qu'alors la pression de la longue colonne mercurielle remplace la pression de l'air qui fait défaut et empêche un abaissement du point d'ébullition du mercure. Si la longueur de la colonne mercurielle est de 0^m,75 environ, la pression qu'elle exercera dans une position verticale égalera celle de l'atmosphère et

le mercure du réservoir pourra être chauffé à 550° sans entrer en ébullition, ni faire monter la colonne mercurielle par suite de la formation de vapeurs. Un thermomètre, dont la colonne mercurielle est d'environ 1^m,50 de longueur, supportera même une température de 400° sans que le mercure entre en ébullition. Lorsqu'on fera usage des thermomètres dans une position légèrement inclinée ou horizontale, l'espace au-dessus du mercure ne devra pas être vide d'air, parce que, dans ce cas, une élévation de température peu considérable peut donner lieu à la formation de vapeurs mercurielles et par suite remplir complètement le tube de mercure. Dans ce cas, il faut au contraire que la partie du tube qui n'est pas remplie par le mercure le soit avec de l'air ou mieux encore (pour éviter l'oxydation du mercure) avec de l'azote pur, sous une pression de 1 à 2 atmosphères. De pareils thermomètres doivent avoir à l'extrémité supérieure du tube une boule d'un certain volume, afin que le mercure puisse monter dans le tube sans exercer une trop grande pression sur le gaz enfermé, ce qui déterminerait la rupture de l'instrument.

Si l'on renverse un pareil thermomètre à longue colonne, rempli d'azote, il peut arriver facilement que la pression du mercure, malgré la pression contraire du gaz, chasse le métal dans la boule supérieure. Lorsqu'on le remet dans sa position naturelle, il reste généralement du mercure dans la boule, et de l'azote le remplace dans le tube ou pénètre même jusque dans le réservoir. Dans ce cas, le thermomètre ne peut plus servir. C'est pour cela que ces thermomètres se détériorent facilement lorsqu'on les transporte, de sorte qu'il vaudra mieux employer, lorsque la disposition de l'espace dont on veut déterminer la température le permettra, des thermomètres vides d'air en position verticale, et on n'aura recours aux thermomètres horizontaux remplis d'azote qu'en cas de nécessité absolue.

Lorsqu'on n'a pas besoin de faire à chaque instant une lecture directe du thermomètre ou d'observer de petites et rapides variations de température, on se sert avec avantage d'un corps intermédiaire. Une pièce en fonte ou en cuivre, de la forme représentée par la figure 15, en demi-grandeur naturelle, est munie d'un canal oblique *h* et d'un bouton percé horizontalement *k*. On pratique, dans les parois du foyer dont on veut déterminer la température, une ouverture assez large pour que le corps intermédiaire puisse y être introduit facilement. Si l'on peut établir cette ouverture par en haut verticalement, on suspend le corps intermédiaire à un fil de fer dont une des extrémités traverse le trou *k*, tandis que l'autre est fixée au couvercle qui ferme l'ouverture; le fil doit naturellement avoir une longueur telle que le corps intermédiaire arrive à la place qu'il doit occuper. Dans des installations nouvelles, on peut établir l'ouverture pour l'introduction du corps en maçonnant dans la paroi du foyer un bout de tuyau

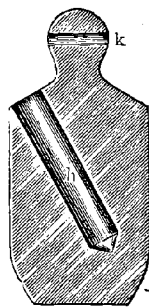


Fig. 15.

en terre réfractaire. Le couvercle, en bois, en fer ou en terre cuite, peut, lorsque cela est nécessaire, être luté avec de l'argile. Si l'ouverture ne peut être pratiquée qu'horizontalement, on se servira, pour introduire le corps intermédiaire, d'une barre de fer, de l'épaisseur du doigt environ, portant en avant un pro-

longement plus mince que l'on fait passer dans le trou du bouton *k* (fig. 16); une cheville empêche le corps intermédiaire de quitter la barre. On obtient l'ouverture horizontale dans un mur de briques en ménageant un petit canal à section rectangulaire, ou en maçonnant un tuyau en argile réfractaire dont le diamètre est un peu plus grand que la hauteur du corps intermédiaire. La barre de fer

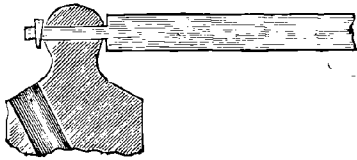


Fig. 16.

peut être munie d'un talon ou d'une traverse indiquant jusqu'où elle doit être poussée dans l'ouverture pour que le corps arrive à la place qu'il doit occuper; en arrière du talon ou de la traverse, la barre est munie d'une poignée en bois qui permet de la manier plus commodément.

Pour fermer l'ouverture, on emploie un couvercle mobile autour d'une charnière fixée sur son bord supérieur, ou bien un tampon convenable; à la partie inférieure, le couvercle doit avoir une échancrure, le tampon un trou, de manière à permettre la fermeture lorsque la barre a été introduite. On se sert d'argile pour luter lorsque, la pression de l'air étant sensiblement plus faible dans le foyer qu'au dehors, on a à craindre un appel d'air froid (c'est ce qui arrive toujours dans les tuyaux de cheminées ordinaires).

On expose le corps intermédiaire, après avoir rempli la cavité *h* à peu près à moitié de mercure, pendant 10 à 15 minutes à l'action de la température que l'on veut mesurer. On le retire ensuite rapidement; on plonge sans perdre de temps au fond de la cavité *h* un thermomètre de dimensions ordinaires, préalablement chauffé pour éviter sa rupture, et l'on observe la colonne mercurielle. Si le thermomètre n'a pas été chauffé préalablement à une température égale à celle du corps intermédiaire, il montera d'abord et l'on fera la lecture dès que la colonne restera stationnaire; si le thermomètre a été chauffé à une température supérieure à celle du corps intermédiaire, il descendra très rapidement en commençant et on fera la lecture lorsqu'il commencera à ne plus descendre que très lentement. Naturellement, cette détermination de température doit toujours être un peu trop faible, parce que le corps intermédiaire perd toujours un peu de chaleur lorsqu'on le retire de l'espace chauffé; mais l'erreur n'est pas considérable, si l'on opère rapidement. Un corps intermédiaire en fer prend plus lentement la température du foyer calorifique, à cause de sa faible conductibilité pour la chaleur et de sa chaleur spécifique plus considérable; mais il la perdra, pour les mêmes raisons, plus lentement qu'un corps en cuivre. Les thermomètres convenables pour ces expériences doivent avoir un réservoir à mercure petit et cylindrique, très épais, une échelle en verre opale et 400 millimètres environ de longueur. Avec cette longueur de la colonne mercurielle les thermomètres vides d'air, qui sont employés dans une position verticale, peuvent supporter une température un peu supérieure à 500° sans que le mercure entre en ébullition. Si l'on veut mesurer des températures s'élevant jusqu'à 350°, il faut employer des thermomètres remplis d'azote. Le transport de ces thermomètres courts, remplis d'azote, est moins délicat que celui des longs thermomètres, parce que la pression du gaz est plus que suffisante pour résister à la pression de la courte colonne

mercurielle, même lorsque le thermomètre est renversé. L'échauffement préalable des thermomètres s'opère en les faisant passer à plusieurs reprises rapidement à travers la flamme d'une lampe à alcool ou d'un brûleur de Bunsen; il est bon de porter l'instrument à une température un peu inférieure, mais presque égale à la température présumée, parce qu'il est plus facile d'observer la fin de l'ascension que la transition d'une chute rapide à une chute lente. On suspendra le thermomètre, que l'on retire chaud du corps intermédiaire, à un crochet, de telle sorte que l'extrémité inférieure soit libre, le contact d'un corps froid pouvant le faire éclater. En observant quelques précautions, un pareil thermomètre se brisera ou éclatera difficilement, et s'il arrivait que l'on en cassât un, la perte serait bien moins sensible que celle d'un long thermomètre. S'il y a dans le milieu dont on veut déterminer la température du noir de fumée ou de la cendre en suspension, ou s'il se détache de la suie des parois de l'ouverture à travers laquelle le corps intermédiaire est introduit, on s'assurera de temps en temps que la cavité du corps intermédiaire ne renferme pas de ces matières une quantité telle que le contact du thermomètre avec le mercure contenu dans la cavité en soit gêné.

Détermination des températures par l'observation des points de fusion. — Si l'on place, dans un milieu dont on veut déterminer la température, une série de substances différentes, plus ou moins fusibles, dont les points de fusion sont parfaitement connus, et si on les laisse séjourner dans ce milieu un temps suffisamment long pour qu'elles puissent en prendre exactement la température, les limites entre lesquelles se trouve la température du milieu seront données très simplement par les températures de fusion du corps le moins fusible parmi les corps fondus et du plus fusible parmi les corps restés solides. Malheureusement l'emploi de cette méthode si simple est limité pour plusieurs raisons. Les substances convenables pour ces expériences doivent pouvoir s'obtenir facilement à un degré suffisant de pureté et ne doivent pas se modifier par l'usage; il est surtout important que leur point de fusion ne varie pas, et les différences entre les points de fusion de chaque corps ne doivent pas être trop considérables.

Pour des températures peu élevées, on peut employer l'étain, le bismuth, le plomb, le zinc et l'antimoine; les points de fusion de ces métaux sont :

Étain	250°
Bismuth	256
Plomb.	330
Zinc.	360
Antimoine	432

Ces métaux se trouvent dans le commerce suffisamment purs; ils s'oxydent, il est vrai, facilement; mais on peut aisément les renouveler en raison de leur prix peu élevé, et aussi séparer par fusion le métal qui peut encore servir de l'oxyde formé. Les alliages de ces métaux et d'autres métaux communs peuvent se préparer avec des points de fusion très différents; mais on ne peut pas les employer pour des déterminations de température, parce que leur point de fusion change par une oxydation plus ou moins rapide de leurs parties constitu-

tives et parce qu'un grand nombre d'entre eux présentent de grandes tendances à la liquation. On manque donc d'une substance propre à la détermination des températures comprises entre le point de fusion de l'antimoine et celui de l'argent (de 452° à 954°). Pour l'intervalle entre le point de fusion de l'argent et celui du platine (1775°), on peut employer les alliages d'or, d'argent et de platine proposés par *Prinsep*, qui forment une série excellente. Autrefois, ces alliages de *Prinsep* ne pouvaient servir qu'à reconnaître une certaine température, dont on ne déterminait pas le degré, ou à distinguer la plus élevée de deux températures données; mais récemment les points de fusion de ces alliages ont été déterminés par *Ehrard* et *Schertel*⁴, par des expériences précises à l'aide du pyromètre à air et à réservoir de porcelaine, de sorte qu'ils peuvent servir aujourd'hui pour de véritables déterminations de température.

Les valeurs déterminées sont les suivantes :

PROPORTION CENTÉSIMALE		POINTS de fusion	PROPORTION CENTÉSIMALE		POINTS de fusion
Argent	Or		Or	Platine	
		Degrés centigr.			Degrés centigr.
100	—	954	65	55	1285
80	20	975	60	40	1320
60	40	995	55	45	1350
40	60	1020	50	50	1385
20	80	1045	45	55	1420
—	100	1075	40	60	1460
			35	65	1495
Or	Platine		30	70	1535
			25	75	1570
100	—	1075	20	80	1610
95	5	1100	15	85	1650
90	10	1150	10	90	1690
85	15	1160	5	95	1730
80	20	1190	0	100	1775
75	25	1220			
70	30	1255			

Les températures ont été réellement déterminées à l'aide du thermomètre à air jusqu'à 1400°; les températures plus élevées ont été obtenues par interpolation graphique en se servant du point de fusion du platine déterminé par *Violle*.

Les métaux fusibles cités plus haut sont employés de préférence sous la forme de petits anneaux d'environ 1 cent. de diamètre et de 3 mm. d'épaisseur que l'on

⁴ Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen auf das Jahr 1879,

coule dans un moule en fer semblable à un moule à balles. On suspend l'anneau à un fil de fer recourbé à son extrémité, ou bien on le glisse sur une petite baguette de fer munie à son extrémité d'un petit goujon transversal destiné à empêcher l'anneau de tomber. Il est préférable, lorsque les circonstances le permettent, de suspendre l'anneau à l'aide du fil de fer plutôt que d'employer la baguette de fer, parce que le fil métallique, étant plus mince, s'échauffe plus rapidement et par conséquent enlève moins de chaleur à l'anneau. Il est nécessaire de secouer de temps en temps les anneaux exposés à l'action de la chaleur, parce que la pellicule d'oxyde qui peut se former sous l'action de l'air chaud rend plus difficile la chute des gouttelettes du métal fondu; mais les secousses ne doivent pas être trop violentes, parce que certains métaux sont très fragiles à une température encore bien éloignée de leur point de fusion.

Si l'on ne veut pas perdre les métaux fondus, il faut exposer à l'action de la chaleur chaque anneau séparément dans de petites cuillers en tôle assez profondes; dans ce cas, il faut aussi remuer légèrement, afin que les pellicules d'oxyde n'enveloppent pas l'anneau après la fusion. L'emploi des cuillers a l'inconvénient de retarder d'une manière sensible l'échauffement des anneaux; ce procédé ne devrait être recommandé que lorsqu'on se sert du bismuth, à cause du prix élevé de ce métal.

Les métaux pour les alliages *Prinsep* doivent naturellement être suffisamment purs; on ne doit par conséquent les prendre qu'à une source sûre, lorsqu'on n'est pas en mesure de les préparer soi-même à l'état de pureté. Pour préparer les alliages en proportions différentes, la méthode la plus simple est d'étirer les métaux en fils (l'étirage de l'or et de l'argent *purs* est un peu plus difficile, en raison du peu de ténacité de ces métaux, que celui des alliages métalliques que l'on travaille ordinairement; néanmoins on réussit très-bien à étirer des fils n'offrant pas plus de $1/2$ mm. de diamètre). On mesure et on pèse exactement des fragments de fils d'une certaine longueur, et l'on peut ensuite calculer la longueur qu'il faut prendre d'un fil pour avoir le poids désiré. Une pesée directe des quantités nécessaires est laborieuse et ne peut se faire qu'avec une balance très sensible, puisque l'on ne prépare et n'emploie chaque alliage que par des quantités de $1/10$ à $1/6$ de gramme; même lorsque l'on veut en préparer une plus grande provision, il est bon de fondre séparément les différentes portions d'un seul et même alliage, parce que par la fusion de quantités plus considérables, on n'obtient pas facilement un mélange homogène.

Les métaux à allier sont fondus ensemble au chalumeau sur un fond de craie. Les alliages d'or et d'argent seuls peuvent être fondus au chalumeau ordinaire. Pour la combinaison complète des alliages d'or et de platine, il faut employer une flamme alimentée avec de l'oxygène; ou bien envoyer de l'oxygène au lieu d'air dans un chalumeau à gaz, ou bien souffler de l'oxygène avec un chalumeau ordinaire dans la flamme fournie par un mélange de 2 volumes d'éther et de 1 volume d'alcool absolu, que l'on brûle dans une lampe à esprit-de-vin ordinaire. On ne fait agir la flamme à oxygène que le temps nécessaire pour que le grain métallique, qui a été préalablement fondu autant que possible au chalumeau ordinaire, subisse la fusion complète; quelques minutes suffisent pour obtenir ce résultat. Si on laissait agir trop longtemps la flamme la plus

chaude, ou si l'on s'en servait de prime abord pour la fusion des deux métaux, une petite quantité d'or, plus facilement volatil, pourrait se perdre et l'on obtiendrait un alliage plus pauvre en or que celui que l'on désire préparer.

- On laisse refroidir rapidement les grains métalliques fondus, et on les aplatis ensuite avec le marteau, de façon que leur fusion pendant l'essai produise un changement de forme suffisamment apparent. Si les grains métalliques se refroidissent lentement après avoir été fondus pendant une détermination de température, ou bien s'ils restent exposés pendant longtemps à une température qui n'atteint pas celle de leur point de fusion, mais qui en approche, il se produit une cristallisation et une liquation plus ou moins profondes de l'alliage, phénomènes que l'on reconnaît pour les alliages d'or et de platine à l'apparition d'une couleur plus jaune; les grains qui ont subi cette modification doivent être refondus avant d'être employés à un nouvel essai. Il est bon de n'exposer chaque fois les fragments métalliques à l'action de la température à déterminer que le temps nécessaire pour qu'ils prennent cette température; si l'on prolongeait plus longtemps l'action de la chaleur, la cristallisation des alliages qui n'entrent pas en fusion pourrait rendre plus difficile la distinction de ceux qui sont réellement fondus.

Si l'on est certain qu'il y a un excès d'oxygène dans le milieu où l'on chauffe les alliages, de façon qu'aucune réduction ne puisse se produire, on emploiera comme support, pour les échantillons, un cylindre formé d'argile réfractaire et de quartz, dans la base supérieure duquel on creusera de petites excavations pour placer les fragments métalliques, et l'on placera par-dessus un couvercle bombé de la même matière réfractaire, s'il est nécessaire d'empêcher les alliages d'être salis par la chute de matières étrangères.

Par suite de l'action des gaz réducteurs du foyer, les alliages d'or et de platine qui reposent sur le cylindre réfractaire se recouvrent d'une mince pellicule de scories; leur point de fusion devient alors sensiblement plus bas, sans doute par suite d'absorption de silicium provenant de la silice de la masse réfractaire. Pour éviter cet inconvénient, il faut, lorsqu'on n'est pas sûr d'avoir un excès d'oxygène, faire reposer les alliages sur un support ne contenant pas de silice, par exemple sur une couche de magnésie pure, fortement pressée dans une petite capsule en matière réfractaire.

Déterminations calorimétriques. — Si l'on met en contact intime deux corps n'ayant pas la même température, le plus chaud cédera de la chaleur au plus froid, jusqu'à ce que tous les deux soient également chauds. Avec certaines données on peut calculer la température finale commune, en partant des deux températures initiales connues; mais on peut aussi calculer la température initiale de l'un des corps, lorsque l'on connaît la température initiale de l'autre et la température finale commune à tous les deux.

Pour déterminer la température de l'air surchauffé d'une machine soufflante, on a souvent proposé d'en mélanger une petite quantité avec une quantité plus considérable d'air ordinaire et de faire agir ce mélange sur un thermomètre à mercure¹. Ce procédé peut donner des indications utiles pour juger si la tempé-

¹ *Main*, Dingle's Polyt. Journ., t. 221, p. 117; *Hobson*, *ibid.*, t. 222, p. 46; *Bradbury*, *ibid.*, t. 223, p. 621.

rature est plus ou moins élevée que l'autre, si le mélange est effectué autant que possible dans les mêmes conditions; toutefois on ne peut pas arriver de cette manière à une mesure exacte, parce que le rapport dans lequel l'air froid et l'air chaud se trouvent mélangés ne peut être déterminé exactement et surtout ne peut être maintenu d'une manière constante. Même lorsque, comme cela doit être d'après *Bradbury*, de l'air chaud et de l'air froid sont chassés sous une pression égale à travers des ouvertures de sections différentes, les quantités mélangées ne sont en aucune façon proportionnelles aux sections, et le rapport dans lequel le mélange se fait varie avec la température de l'air chaud.

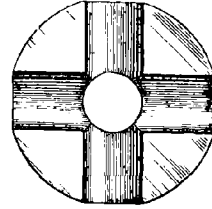


Fig. 17. Sphère pour la détermination des températures à l'aide du calorimètre. (Grandeur naturelle.)

On peut au contraire déterminer d'une manière satisfaisante la température

initiale d'un morceau de métal, connaissant la quantité de chaleur qu'un poids déterminé de ce métal chauffé abandonne à de l'eau froide. Comme métal on emploie le plus souvent du fer forgé ou du platine, quelquefois aussi du cuivre, qui est cependant moins convenable à cause de son point de fusion peu élevé, et aussi parce qu'on le travaille moins facilement que le fer. Le platine est en lui-même très bon, mais malheureusement trop cher. Sous l'action de la chaleur il est fortement endommagé par le contact d'autres substances, et dans la pratique il peut même arriver facilement qu'un morceau chauffé dans un

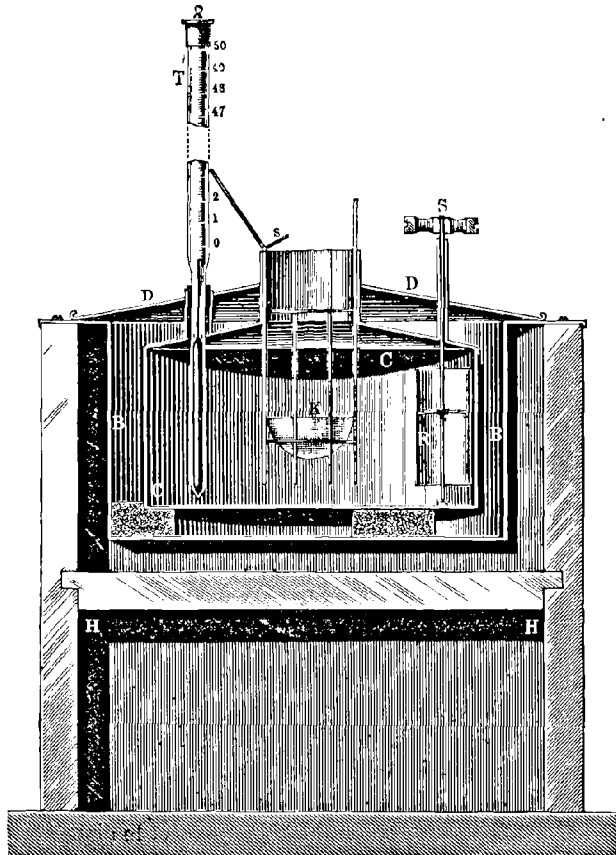


Fig. 18. Calorimètre : coupe verticale (1/5 de grandeur naturelle).

fourneau soit entièrement perdu. Le fer s'use sans doute rapidement à la cha-

leur rouge ; il se recouvre d'une couche d'oxyde, que l'on doit enlever par grattage après chaque expérience ; mais le travail que cela occasionne est si peu considérable et, lorsque cela est nécessaire, on remplace à si peu de frais le morceau de fer hors d'usage, que le fer forgé paraît être la substance la plus appropriée pour les usages techniques ; pour cette raison, nous ne nous occuperons que de ce métal.

Les morceaux de fer que l'on doit chauffer reçoivent de préférence une forme sphérique, parce que des sphères s'introduisent très facilement dans le vase contenant la masse d'eau, dans le *calorimètre*. Des sphères massives absorbent la chaleur trop lentement et l'abandonnent ensuite trop lentement ; en

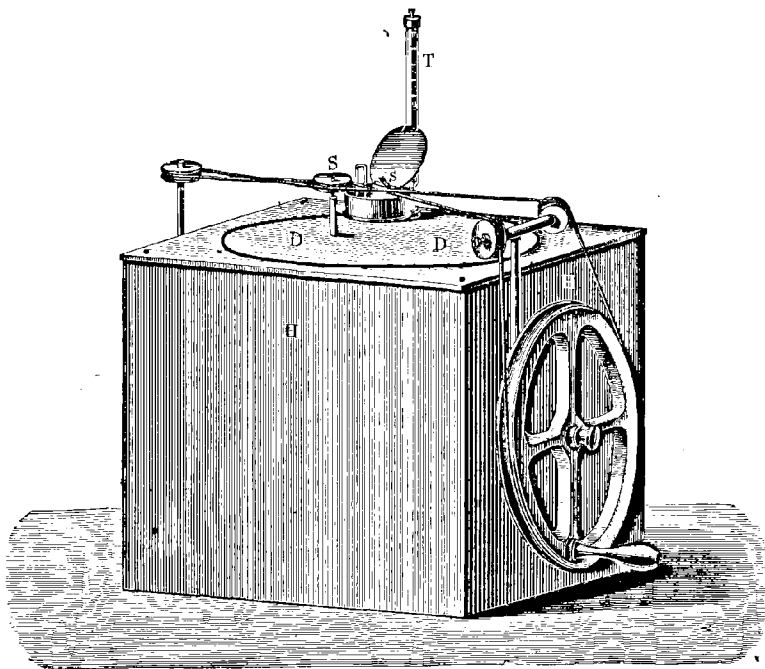


Fig. 19. Calorimètre : vue extérieure (1/4 de grandeur naturelle).

outre, elles se fendent et se brisent facilement par un brusque refroidissement ; pour cette raison, elles sont, d'après le procédé de *Schneider*¹, percées suivant trois diamètres perpendiculaires l'un à l'autre, comme le montre en section la figure 17. La forme que l'auteur donne au calorimètre est représentée par les figures 18 et 19. Le calorimètre proprement dit CC est en laiton mince ; il contient environ 1 kgr. d'eau, il est cylindrique inférieurement, et conique supérieurement ; le rapport entre la hauteur et le diamètre est choisi de telle façon que la surface soit aussi petite que possible, afin de réduire au minimum la perte ou le gain de chaleur par rayonnement et conductibilité. Un récipient

¹ Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure. 1875, p. 46.

cylindrique en fer-blanc BB, muni d'un couvercle conique DD, entoure le calorimètre à une distance d'environ 1 cent. ; celui-ci est maintenu dans le vase BB au moyen de trois bouchons convenablement taillés et mastiqués. BB est fixé dans la boîte en bois IIII. Le bois et l'air environnant étant mauvais conducteurs de la chaleur, le laiton poli empêchant le rayonnement, on obtient de cette façon un isolement parfait du calorimètre. Trois tubulures cylindriques sont fixées au couvercle du vase CC : celle du milieu sert à l'introduction de la sphère ; on adapte dans la plus courte un thermomètre T à l'aide d'un bouchon de liège percé ; l'axe de l'agitateur R passe à travers la tubulure la plus étroite. Cet agitateur se compose d'une petite roue, munie de 6 ailettes placées obliquement, qui se meut dans un tube en laiton très mince, ouvert à ses deux extrémités ; l'axe est carré à sa partie supérieure et porte une poulie S. L'agitateur R peut être animé d'un mouvement rapide à l'aide d'un petit cordon qui passe sur une manivelle extérieure à la boîte en bois et sur trois poulies de renvoi. La circulation rapide de l'eau qui en résulte détermine une égale répartition de la chaleur dans le calorimètre. Le thermomètre T porte une échelle divisée en $\frac{1}{10}$ de degré, sur laquelle on peut aussi évaluer les centièmes de degré ; le réservoir à mercure, long et cylindrique (50 à 60 mm. de longueur), occupe presque toute la hauteur du calorimètre. La corbeille K, en forte toile métallique de laiton, représentée séparément dans la figure 20, sert à recevoir la boule de fer. Son couvercle, mobile autour d'une charnière, est muni d'un taquet s perpendiculaire à la face inférieure du couvercle. Si l'on place la corbeille, le couvercle étant ouvert, dans la tubulure du milieu du calorimètre, elle restera suspendue au bord de la tubulure ; si ensuite on laisse tomber la sphère dans la corbeille, elle portera sur le taquet, fermera le couvercle et alors la corbeille tombera au fond du calorimètre ; à ce moment le couvercle doit presque toucher la surface supérieure de l'eau qui, avant l'introduction de la corbeille et de la sphère, doit être au bord inférieur de la tubulure. Afin d'avoir toujours dans le calorimètre la quantité d'eau exactement nécessaire, on se sert d'une petite pipette (fig. 21), mastiquée dans un disque en métal, en bois ou en liège, de telle sorte que sa partie inférieure arrive exactement au niveau inférieur de la tubulure du calorimètre ; on verse alors autant d'eau qu'il est nécessaire pour que son niveau s'élève de quelques millimètres dans la tubulure ; on place ensuite le disque muni de la pipette sur le bord de la tubulure et l'on aspire autant d'eau qu'il est possible.

Le calorimètre en laiton CC avec l'agitateur et la corbeille K (mais sans la poulie S et le thermomètre T avec son bouchon) est pesé à l'état sec ; le poids

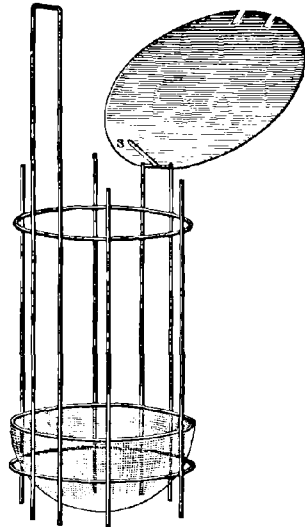


Fig. 20. Corbeille du calorimètre.
($\frac{2}{3}$ de grandeur naturelle).

trouvé, multiplié par la chaleur spécifique du laiton 0,095, donne l'équivalent en eau du calorimètre vide; celui du thermomètre n'est pas facile à déterminer, mais il est si faible qu'on peut le négliger sans inconvénient. On pèse une seconde fois après avoir fixé le thermomètre et son bouchon, une troisième fois après avoir rempli d'eau froide; la différence entre les poids trouvés dans la seconde et la troisième pesée donne le poids de l'eau contenue dans le calorimètre. L'équivalent en eau du calorimètre plein est égal à la somme du poids de l'eau qu'il contient et de l'équivalent en eau du calorimètre vide. Si le calorimètre vide, sans thermomètre, pèse par exemple 210 gr., avec son thermomètre 256 gr. et rempli d'eau 1240 gr., on aura :

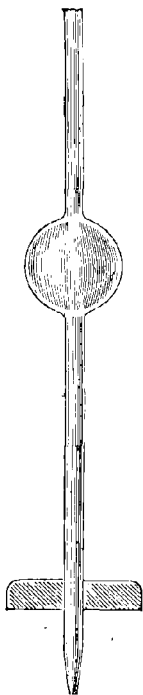


Fig. 21. Pipette
(1/5 de grandeur
naturelle).

Pour la valeur en eau du calorimètre vide.	= 210 × 0,295 =	19,95 gr.
Pour l'eau contenue dans le calorimètre	= 1240 — 256 =	1004 gr.
Pour l'équivalent en eau du calorimètre plein.	= 1004 × 0,295 =	1023,95 gr. ou 1,024 kgr.

Les sphères doivent peser 60 à 80 gr.; on leur donne un diamètre de 28 à 29 mm., et 6 à 9 mm. aux canaux qui les traversent. Pour introduire les sphères dans le milieu chauffé, on se sert d'une pince en fer avec deux hémisphères creuses (fig. 22). On peut aussi employer une cuiller munie d'un couvercle et fixée à l'extrémité d'une longue tige (fig. 25). La pince est recommandée lorsque la maçonnerie qui entoure le milieu chauffé n'est pas trop épaisse et que le milieu lui-même n'est pas trop profond, c'est-à-dire lorsqu'on n'est pas obligé d'avoir une pince d'une trop grande longueur; pour une plus grande profondeur la cuiller est préférable; mais on ne peut naturellement l'introduire qu'horizontalement ou obliquement et non verticalement.

Le poids de la sphère devra être déterminé avant l'essai; pour les dimensions

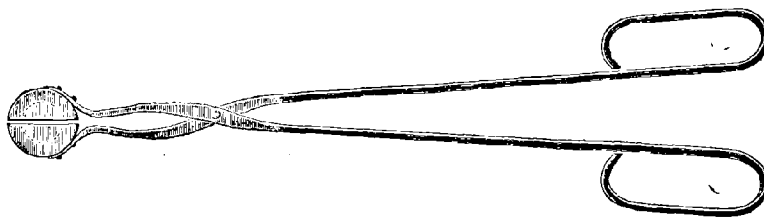


Fig. 22. Pince (1/5 de grandeur naturelle).

ordinaires, il suffira de peser à un décigramme près. Si l'on a un grand nombre de déterminations calorimétriques à faire à la suite l'une de l'autre, il est bon de se servir d'un plus grand nombre de sphères qui toutes ont été pesées aupa-

vant et qui pour éviter les confusions sont conservées dans des casiers numérotés.

Le calorimètre est disposé pour l'expérience comme l'indique la description et les figures; on le remplit d'eau froide, puis on suspend la corbeille en toile métallique. Immédiatement avant l'introduction de la sphère, on met en mouvement l'appareil agitateur, jusqu'à ce que le thermomètre reste stationnaire; on lit alors la température (température initiale du calorimètre). En introduisant la sphère on fera attention de ne pas endommager, avec la pince ou la cuiller

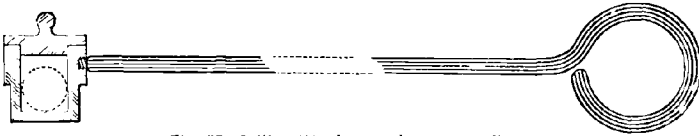


Fig. 25. Cuiller (1/3 de grandeur naturelle .

le thermomètre, ni la courroie de l'agitateur; si l'on n'a pas la main sûre, on pourra construire près du calorimètre, avec quelques briques, un support, sur lequel on appuiera la pince ou la cuiller, ou bien installer au-dessus du calorimètre une sorte d'entonnoir en fer-blanc dans lequel on versera la sphère. Immédiatement après l'introduction de celle-ci, on mettra en marche l'agitateur jusqu'à ce que le thermomètre ne monte plus. et on fera de nouveau la lecture de la température (température finale du calorimètre).

La différence entre la température finale et la température initiale, multipliée par l'équivalent en eau exprimé en kilogr. du calorimètre plein, donne en calories la quantité de chaleur abandonnée par la sphère au calorimètre; si le thermomètre du calorimètre que nous avons pris comme exemple indique avant l'introduction de la sphère une température de 16° 45 et de 28° 97 après, cette quantité de chaleur sera :

$$(28,97 - 16,45) \times 1,024 = 12,82 \text{ calories.}$$

On détermine ensuite quelle quantité de chaleur abandonnerait 1 kilogr. de fer en se refroidissant d'un même nombre de degrés que la sphère, soit à l'aide de la proportion :

$$\text{poids de la sphère : 1 k.} = \text{chaleur abandonnée par la sphère : } x,$$

soit, et plus commodément, à l'aide de la table I. donnée à la fin de ce chapitre; celle-ci renferme pour des sphères de tous poids, de 50 à 80 gr., la quantité de chaleur que le kilogramme de fer abandonne, quand la chaleur cédée par la sphère est de 1, 2, 5... 9 calories.

Si, dans l'exemple précédent, le poids de la sphère est 70,8 gr. la table donnera

Pour 1 calorie : 14,12, par conséquent, pour 10 calories . . .	141,2
Pour 2 calories	28,25
Pour 8 calories : 112,99, par conséquent, pour 0,8 calorie . . .	11,299
Pour 2 calories : 28,25, par conséquent, pour 0,02 calorie . . .	0,2825
Total	181,0515

La quantité de chaleur cherchée est par conséquent 181,05 calories.

La quantité de chaleur absorbée par 1 kilog. de fer lorsqu'on le chauffe, ou abandonnée par lui en se refroidissant, n'est pas simplement proportionnelle à la température, parce que la chaleur spécifique du fer augmente notablement avec la température¹; il serait par conséquent inexact de déterminer par voie algébrique la température initiale de la sphère en partant de la chaleur abandonnée par 1 kilog. de fer et de la température finale de la sphère (et du calorimètre); mais le calcul se fait d'une manière très simple à l'aide de la table II. Cette table renferme les quantités de chaleur qui sont nécessaires pour chauffer 1 kilog. de fer à diverses températures. On prend dans la première colonne double la quantité de chaleur correspondant à la température finale de la sphère et du calorimètre, on y ajoute la quantité de chaleur abandonnée par 1 kgr. de fer et l'on cherche la température T correspondant à cette somme.

Dans notre exemple, la température finale du calorimètre est 28°,97; en nombre rond, 29°.

Quantité de chaleur correspondant à 29°	5,10 calories.
Chaleur abandonnée par 1 kgr. de fer	184,03 —
Total	184,13 calories.

Les nombres les plus approchés de la table sont 182,97 calories pour 1090° et 185,55 pour 1100°; la température initiale cherchée de la sphère est par conséquent comprise entre 1090° et 1100°. Cette température pourrait par interpolation être fixée encore plus exactement à 1094°,5; mais cette interpolation est inutile, parce que le degré d'exactitude réelle de la détermination n'est pas très grand. Pour cette raison également les chiffres des tables I et II n'ont été donnés que jusqu'au centième de calorie et les valeurs de la table II ont été calculées de 500 à 500° seulement de degré en degré; de 500 à 1000° de 5 en 5°, et au delà de 1000° seulement de 10 en 10°.

Pour des températures au-dessous de 500°, on n'emploiera pas les méthodes calorimétriques, mais le thermomètre à mercure. La première double colonne de la table II donne les valeurs pour les températures finales du calorimètre de 10° à 40°; le calorimètre ne doit pas dépasser cette température, parce que dans ce cas les pertes par rayonnement et conductibilité sont trop grandes et la dilatation de l'eau trop appréciable.

Lorsqu'on doit faire plusieurs essais l'un après l'autre, on retire la corbeille métallique avec la sphère hors du calorimètre et on l'incline de telle sorte que l'anse qui se trouve à la partie supérieure et qui sert de poignée prenne la position la plus basse et que la sphère tombe; puis on la remet en place. (Si l'on

¹ D'après les recherches de l'auteur, la chaleur spécifique du fer forgé étant Ct , à la température t , on a :

$$Ct = 0,105907 + 0,00006558 t + 0,000000066477 t^2,$$

la chaleur spécifique moyenne Ct_1t_2 entre les températures t_1 et t_2 , est :

$$Ct_1t_2 = 0,105907 + 0,00005269(t_2 + t_1) + 0,000000110795(t_2^2 + t_1^2 + [t_2 + t_1]^2)$$

et la quantité de chaleur W , nécessaire pour porter la température de 1 kgr. de fer de 0° à t^2 , est :

$$W = 0,105907 t + 0,00005269 t^2 + 0,000000022150 t^3,$$

incline la corbeille de telle sorte que la charnière du couvercle soit en bas, la sphère ne pourra pas sortir et restera accrochée au taquet s.) Si l'eau est devenue assez chaude pour que, dans l'essai suivant, elle prenne une température supérieure à 40°, il faudra vider le calorimètre et le remplir d'eau froide. Pour ne pas démonter toutes les pièces, on pourra, dans le cas où l'on a à faire plusieurs essais se succédant rapidement, se servir d'un siphon pour vider l'appareil; mais après un grand nombre d'essais, le calorimètre doit être nettoyé pour éliminer l'oxyde qui s'est détaché de la sphère.

Un calorimètre un peu plus simple a été décrit par *Fischer*¹; on peut s'en servir utilement, mais il demande à chaque expérience une pesée de l'eau, ce qui n'est pas un inconvénient dans les laboratoires, mais est fort incommode pour les usages techniques.

[*Pyromètre calorimétrique de J. Salleron.* — Cet appareil (fig. 24 et 25) se compose d'un vase cylindrique C, en cuivre rouge, ouvert à sa partie supérieure et

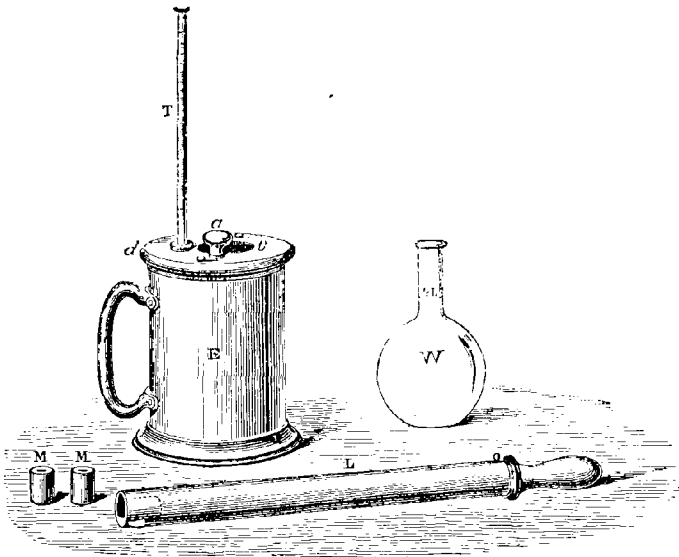


Fig. 24. Pyromètre calorimétrique de Salleron.

renfermé dans une enveloppe en laiton E, sur laquelle il repose par l'intermédiaire d'un disque annulaire en bois *d*. Une épaisse couche d'air sépare le vase C de l'enveloppe E, afin de diminuer autant que possible la perte de chaleur par rayonnement et conductibilité. Pour la même raison l'orifice du cylindre C est fermé presque complètement par un couvercle en bois percé d'un trou *o*. C'est par cette ouverture que l'on introduit dans le calorimètre un poids d'eau déterminé ou une masse en cuivre rouge M (fig. 24), chauffée dans l'enceinte dont on

¹ *Dingler's Polyt. Journ.* 1877, t. 225, p. 467. La remarque faite ailleurs sur un calorimètre de l'auteur ne se rapporte pas à celui qui est décrit ici, mais à une forme plus ancienne destinée aux essais de laboratoire.

veut déterminer la température. La masse M , qui pèse 106 grammes, tombe sur un agitateur que l'on meut au moyen de la tige a , glissant elle-même dans le couvercle d ; la chaleur de la masse M échauffe l'eau du calorimètre, dont la température est donnée à tout instant par le thermomètre T .

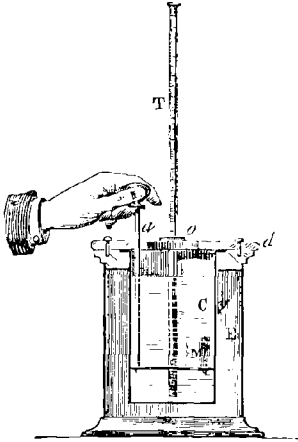


Fig. 25. Pyromètre calorimétrique de Salleron (section verticale).

Pour faire une expérience, on commence par verser dans le calorimètre un demi-litre d'eau, que l'on mesure à l'aide du vase jaugé W , et l'on note la température initiale t , indiquée par le thermomètre T . On prend alors la masse de cuivre rouge pour la placer dans l'enceinte dont il s'agit de connaître la température, et quand le métal s'est mis en équilibre avec l'espace environnant, on le retire rapidement pour l'immerger dans l'eau du calorimètre. On agite le liquide pour que toutes ses parties s'échauffent également et l'on observe le thermomètre. Le mercure s'élève d'abord très rapidement, puis lentement, et enfin il devient stationnaire pendant quelques instants pour redescendre ensuite. On note la température finale maxima t' , à laquelle le thermomètre est parvenu, et l'on calcule la température T au moyen de la formule :

$$T = 50 (t' - t) + t'.$$

C'est-à-dire que pour obtenir la température cherchée, il faut multiplier par 50 la différence entre les températures finale et initiale de l'eau et ajouter au produit la température finale. Si, par exemple, l'eau est à 15° avant l'immersion de la masse de cuivre, et à 25° après l'immersion, la température cherchée sera :

$$T = 50 (25 - 15) + 25 = 50 \times 10 + 25 = 525^{\circ}.$$

Lorsqu'il s'agit de mesurer des températures supérieures à 1000° , on remplace le cylindre en cuivre par un cylindre en platine du poids de 142 grammes, et dans la formule précédente on substitue au coefficient 50 le nombre 100. La formule devient alors :

$$T = 100 (t' - t) + t'.$$

Pour introduire la masse de cuivre ou de platine dans l'enceinte dont on veut connaître la température, on la glisse dans la cavité dont est munie à une de ses extrémités la pièce de fer L (fig. 24), que l'on porte ensuite dans l'enceinte en la tenant horizontalement; lorsqu'on suppose que la masse a pris la température de celle-ci, on retire rapidement la pièce de fer, on l'apporte au-dessus du calorimètre et en l'inclinant on fait tomber la masse dans l'eau. On évite de cette façon le refroidissement de la masse, et elle possède alors, au moment de son immersion, ce qui est indispensable, exactement la température que l'on veut mesurer.]

Pyromètre électrique de William Siemens. — La conductibilité des corps métalliques pour l'électricité diminue avec la température. *W. Siemens*¹ a construit un appareil très ingénieux, qui permet de déterminer la résistance au passage de l'électricité qu'offre un fil de platine exposé à l'action de la chaleur, d'une façon beaucoup plus commode qu'à l'aide des procédés ordinaires, et de s'en servir pour mesurer la température du fil.



Fig. 26. Pyromètre électrique de Siemens (portion du tube en fer contenant le fil de platine).

Le fil de platine très fin offre, à 0°, une résistance de 10 unités de mercure de *Siemens*. Ce fil est en majeure partie enroulé sur un cylindre en argile réfractaire à la surface duquel est taillée une double hélice servant à le recevoir; le reste du fil est étendu en deux couches parallèles rectilignes et porte une pince mobile servant pour le réglage. Le cylindre d'argile est protégé par un tube en fer forgé (fig. 26); pour plus de sûreté, une enveloppe mince en platine est

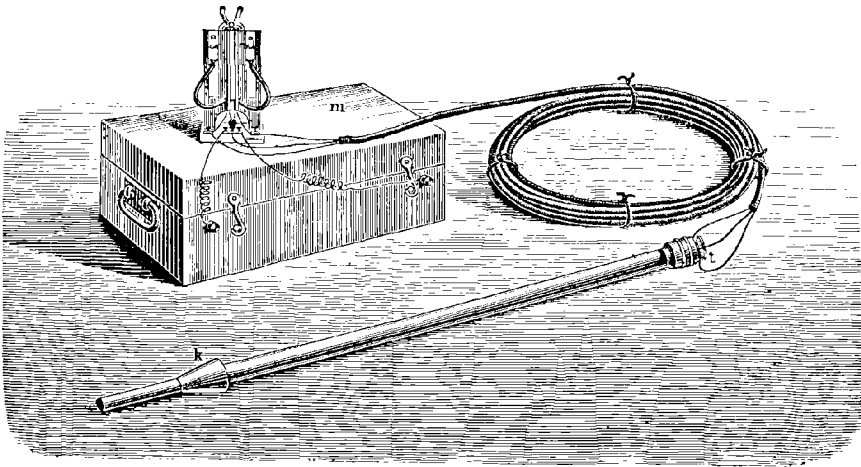


Fig. 27. Pyromètre électrique de Siemens.

interposée entre le cylindre d'argile et le tube en fer; cette enveloppe ainsi que la couche d'amiante qui empêche autant que possible le ballonnement n'ont pas été figurées dans le dessin, afin de ne pas le compliquer. A l'aide du raccord ecnique *k*, le tube en fer contenant le cylindre en argile et le fil de platine s'adapte à un autre tube en fer beaucoup plus long; c'est ce que montre la figure 27, ainsi que l'agencement des autres parties de l'appareil. Un fil de platine plus

¹ Proceedings of the Royal Society, 1871, N° 128. *Dingler's Polyt. Journ.* 1871, t. 201, p. 41; 1875, t. 209, p. 419; 1875, t. 217, p. 291; 1876, t. 221, p. 268.

gros est relié à l'une des extrémités du petit fil ; à l'autre extrémité sont fixés deux autres fils de platine ; ces trois fils sont soudés vers le milieu du long tube en fer à des fils de cuivre conduisant à trois vis de pression fixées à l'extrémité du long tube. De petits tuyaux en argile isolent ces fils entre eux et les séparent du tube en fer. Les vis de pression sont également disposées sur un disque *t* en matière isolante. Trois fils de cuivre isolés et réunis en un câble d'environ 25^m de long servent à relier les vis de pression du tube de fer à celles du voltamètre différentiel, représenté séparément par la figure 28. Deux fils courts recouverts de gutta-percha relient le commutateur du voltamètre différentiel avec les pôles d'une batterie de 6 éléments Leclanché, renfermés dans une boîte en bois *m* (fig. 27). Pour éviter des communications fausses, les vis correspondantes du vol-

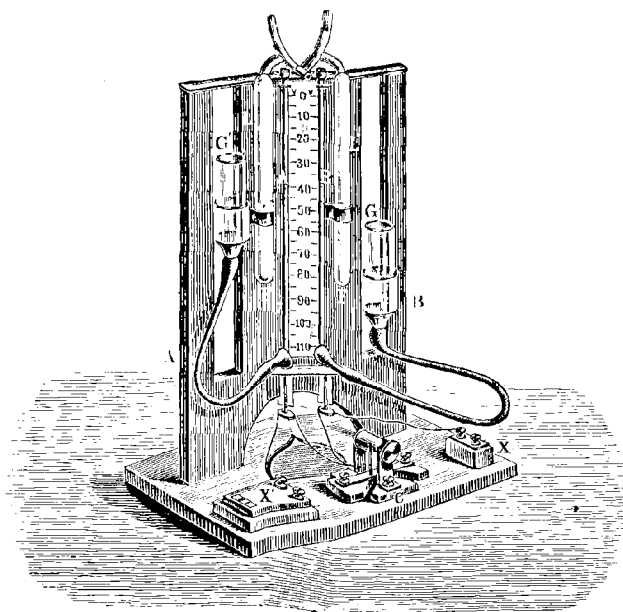


Fig. 28. Voltamètre différentiel.

tamètre différentiel et du tube en fer, ainsi que les extrémités des fils de cuivre du câble, sont munies de marques identiques (*X*, *X'* et *C*). Les vis du commutateur qui sont reliées à la batterie portent les marques *BB*.

Le voltamètre différentiel est disposé de la manière suivante : Deux appareils pour la décomposition de l'eau *AA* et *BB* sont fixés sur la planchette verticale de l'appareil ; ils consistent chacun en un vase en verre cylindrique portant supérieurement un tube de verre bien calibré, latéralement un court ajutage et intérieurement un bouchon à travers lequel passent deux gros fils de platine. Les ajutages sont reliés à l'aide de tubes en caoutchouc avec de petits récipients en verre *GG'*, ouverts à la partie supérieure et dont les montures sont mobiles dans deux rainures de la planchette verticale, de façon que l'on puisse donner aux récipients des hauteurs différentes. Les extrémités supérieures des tubes calibrés

sont fermés par des obturateurs en caoutchouc soutenus par les bras horizontaux de deux leviers coudés. De lourds cylindres en laiton LL', à l'extrémité des bras horizontaux des leviers, pressent fortement les obturateurs; pour soulever ces derniers, il faut rapprocher l'un vers l'autre les bras verticaux du levier coudé. Des échelles pour la lecture des volumes des gaz dégagés sont disposées à côté des tubes calibrés; ces échelles sont désignées par V et V₁. L'un des fils de platine des voltamètres est relié avec le commutateur; l'autre fil du voltamètre désigné par V communique avec une résistance en maillechort de 17 unités Siemens, disposée à gauche sur le support du voltamètre différentiel. Les deux appareils à décomposer l'eau sont remplis d'acide sulfurique étendu (15 à 14 gr. d'hydrate d'acide sulfurique dans 100 cent. c. d'eau). On met d'abord les deux vases mobiles GG' dans leur position la plus basse, on soulève les obturateurs en caoutchouc, puis on verse dans ces vases l'acide étendu à l'aide d'un entonnoir. On fait ensuite monter et descendre plusieurs fois les vases GG', afin d'éliminer les bulles d'air qui pourraient se trouver dans les tubes de caoutchouc, puis on les place à une hauteur telle que le liquide se trouve dans les tubes calibrés exactement au point zéro de l'échelle; on ferme alors les obturateurs en caoutchouc.

Après avoir tourné le commutateur de façon que le courant soit interrompu et que les deux ressorts reposent sur le caoutchouc vulcanisé et non sur le laiton, on relie la batterie, le voltamètre différentiel, le câble et le tube de fer, en suivant les indications données plus haut. Si l'on tourne le commutateur de 90°, de telle sorte que les ressorts reposent sur le segment de laiton, le courant passe dans le fil marqué C et se sépare en deux très près du petit fil de platine: l'un des courants retourne au commutateur à travers ce fil, le fil X₁ et le voltamètre V₁, l'autre à travers le fil X, la résistance en maillechort et le voltamètre V. Les intensités des deux courants partiels sont inversement proportionnelles aux résistances des deux voies qu'ils parcourent; par conséquent, plus la température est élevée, plus la résistance du fil de platine est grande, une portion d'autant plus petite du courant passe par le voltamètre V₁, une portion d'autant plus grande par le voltamètre V; il se dégage d'autant plus de gaz détonant dans le dernier, d'autant moins dans le premier. Pour éviter une inégale polarisation des électrodes du voltamètre, on tourne environ toutes les 10 secondes le commutateur de 180°, afin d'invertir la direction du courant. Lorsqu'il s'est développé dans le voltamètre où le courant est le plus faible assez de gaz détonant pour que le liquide soit descendu au moins jusqu'à la 50^{me} division de l'échelle, on tourne de nouveau le commutateur de 90°, de façon à interrompre le courant. Ensuite on descend les vases mobiles GG' jusqu'à ce que le niveau dans chacun d'eux soit le même que dans les tubes calibrés correspondants; le gaz détonant est alors dans ces tubes à la pression atmosphérique. On lit alors sur l'échelle le volume des gaz dégagés. Ces volumes sont inversement proportionnels aux résistances des deux courants, et puisque l'on connaît toutes les autres résistances, sauf celle du fil de platine chauffé¹, on pourra calculer

¹ La résistance de chaque voltamètre s'élève à 2 unités Siemens, celles des fils X et X', chacune à 1 unité Siemens. Les variations dans la résistance de ces fils sont insignifiantes, car une partie

cette résistance et par suite la température de ce fil¹. Tous les calculs ont été évités pour les usages techniques par une table qui accompagne l'instrument. On cherche dans la colonne horizontale supérieure le volume gazeux dans le voltamètre V, dans la première colonne verticale celui du voltamètre V₁; au point de rencontre des colonnes partant de ces chiffres, on trouvera indiquée la température.

Les résultats obtenus avec le pyromètre de *Siemens* sont très exacts, lorsque l'instrument est en bon état. D'après les expériences de l'auteur, les indications pour les températures élevées sont un peu trop hautes (pour 1000°, d'environ 50°). Le tube en fer doit être manié avec autant de soin que possible; son contenu est assez fragile et facilement endommagé par l'ébranlement d'un transport qui ne serait pas fait avec beaucoup de précaution. Lorsqu'on s'en sert, on ne doit autant que possible exposer à l'action de la chaleur que la partie antérieure du tube de fer jusqu'à la partie conique. Si la forme de l'enceinte dont la température est à mesurer exige une plus grande introduction du tube, on le garnira, comme l'a proposé *Fischer*, d'une couche d'argile, ou bien on l'entourera d'un tube plus large et l'espace entre les deux tubes sera rempli de tripoli. Il ne faut pas oublier que le fer forgé peut, dans un feu réducteur, prendre peu à peu du charbon et finalement fondre; pour les températures les plus élevées, on pourra se servir, à la place du tube protecteur en fer, d'un tube en platine; mais alors le prix de l'appareil, élevé par lui-même, augmente encore.

Pour s'assurer que l'appareil n'a pas été dérangé, on fera de temps en temps un essai de contrôle, en plongeant la partie antérieure du tube de fer dans l'eau bouillante et observant si la température trouvée par voie électrique correspond à peu près à la température d'ébullition de l'eau. Des différences de quelques degrés n'ont pas d'importance pour un instrument qui, comme tous les pyromètres pratiques, n'a pas de prétention à une grande rigueur.

Pour éviter les dommages occasionnés par le transport, les éléments sont solidement emballés dans la boîte avec de la sciure de bois et l'espace entre

seulement des fils contenus dans le tube en fer est échauffée avec ce dernier; les autres parties du courant ne subissent que les variations modérées de la température ambiante et les résistances totales de la conduite ne sont pas grandes. La résistance du maillechort est, il est vrai, assez considérable; mais elle ne varie pas énormément, puisqu'il n'est exposé qu'à la température de l'air et que la résistance spécifique de conductibilité de cet alliage dépend peu de la température.

¹ Chaque courant renfermant un voltamètre de 2 unités *Siemens* et un fil conducteur de 4 unités *Siemens*, et en outre l'un une résistance en platine Rt variable avec la température, l'autre la résistance constante du maillechort de 17 unités *Siemens*, on a, si V et V₁ représentent les volumes gazeux dégagés dans les voltamètres de même désignation, la proportion :

$$V : V_1 = (Rt + 2 + 1) : (17 + 2 + 1),$$

d'où :

$$Rt = 20 \frac{V}{V_1} - 5.$$

La température *t* du fil de platine s'obtient d'après la formule :

$$t = \left\{ \sqrt{877,975 \frac{V}{V_1} + 101,809 - 9,0960555} \right\}^2 - 274.$$

les verres et les vases en grès est également rempli de cette matière. L'activité des batteries n'est pas dérangée quand on laisse la sciure dans les verres ; mais, par un long usage, elle s'agglomère avec le sel basique de zinc formé en une masse si compacte, que le démontage des éléments, en vue de remplacer les bâtons de zinc usés, est très difficile. C'est pourquoi il est bon de jeter dès l'abord la sciure de bois et d'empêcher le ballonnement et la casse, au moyen de morceaux de liège convenablement coupés, que l'on serre entre les différentes pièces. Pour remplir les éléments, on se sert, comme dans toutes les piles *Leclanché*, d'une solution de sel ammoniac ; l'eau évaporée doit être remplacée de temps en temps.

TABLE I

Pour rapporter par le calcul à 1 kilogramme de fer la quantité de chaleur abandonnée par la masse de fer.

GRAMMES de fer	CALORIES								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50,0	20,00	40,00	60,00	80,00	100,00	120,00	140,00	160,00	180,00
1	19,96	39,92	59,88	79,84	99,80	119,76	139,72	159,68	179,64
2	19,92	39,84	59,76	79,68	99,60	119,52	139,44	159,36	179,28
3	19,88	39,76	59,64	79,52	99,40	119,28	139,17	159,05	179,03
4	19,84	39,68	59,52	79,37	99,21	119,05	138,89	158,75	178,57
50,5	19,80	39,60	59,41	79,21	99,01	118,81	138,61	158,42	178,22
6	19,76	39,55	59,29	79,05	98,81	118,58	138,34	158,10	177,87
7	19,72	39,45	59,17	78,90	98,62	118,34	138,07	157,79	177,51
8	19,69	39,37	59,06	78,74	98,43	118,11	137,80	157,48	177,17
9	19,65	39,29	58,94	78,59	98,25	117,88	137,52	157,17	176,82
51,0	19,61	39,22	58,82	78,43	98,04	117,65	137,25	156,86	176,47
1	19,57	39,14	58,71	78,28	97,85	117,42	136,99	156,56	176,15
2	19,55	39,06	58,59	78,13	97,66	117,19	136,72	156,25	175,78
3	19,49	38,99	58,48	77,97	97,47	116,96	136,45	155,95	175,44
4	19,46	38,91	58,37	77,82	97,28	116,75	136,19	155,64	175,10
51,5	19,42	38,85	58,25	77,67	97,09	116,50	135,92	155,34	174,76
6	19,38	38,76	58,14	77,52	96,90	116,28	135,66	155,04	174,42
7	19,34	38,68	58,03	77,37	96,71	116,05	135,40	154,74	174,08
8	19,31	38,61	57,92	77,22	96,53	115,83	135,14	154,44	173,75
9	19,27	38,54	57,80	77,07	96,34	115,61	134,87	154,14	173,41
52,0	19,23	38,46	57,69	76,92	96,15	115,38	134,62	153,85	173,08
1	19,19	38,39	57,58	76,78	95,97	115,16	134,36	153,55	172,74
2	19,16	38,31	57,47	76,63	95,79	114,94	134,10	153,26	172,41
3	19,12	38,24	57,36	76,48	95,60	114,72	133,84	152,96	172,08
4	19,08	38,17	57,25	76,34	95,42	114,50	133,59	152,67	171,76
52,5	19,05	38,10	57,14	76,19	95,24	114,29	133,33	152,38	171,43
6	19,01	38,02	57,03	76,05	95,06	114,07	133,08	152,09	171,10
7	18,98	37,95	56,93	75,90	94,88	113,85	132,83	151,80	170,78
8	18,94	37,88	56,82	75,76	94,70	113,64	132,58	151,52	170,45
9	18,90	37,81	56,71	75,61	94,52	113,42	132,33	151,23	170,13
53,0	18,87	37,74	56,60	75,47	94,34	113,21	132,08	150,94	169,81
1	18,83	37,66	56,50	75,33	94,16	112,99	131,83	150,66	169,49
2	18,80	37,59	56,39	75,19	93,98	112,78	131,58	150,38	169,17
3	18,76	37,52	56,29	75,05	93,81	112,57	131,33	150,09	168,86
4	18,75	37,45	56,18	74,91	93,65	112,36	131,09	149,81	168,54

GRAMMES de fer	CALORIES								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
55,5	18,69	37,38	56,07	74,77	93,46	112,15	130,84	149,53	168,22
6	18,66	37,31	55,97	74,63	93,28	111,94	130,60	149,25	167,91
7	18,62	37,24	55,87	74,49	93,11	111,75	130,35	148,98	167,60
8	18,59	37,17	55,76	74,35	92,94	111,52	130,11	148,70	167,29
9	18,55	37,11	55,66	74,21	92,76	111,32	129,87	148,42	166,98
54,0	18,52	37,04	55,56	74,07	92,59	111,11	129,63	148,15	166,67
1	18,48	36,97	55,45	73,94	92,42	110,91	129,39	147,87	166,36
2	18,45	36,90	55,35	73,80	92,25	110,70	129,15	147,60	166,05
3	18,42	36,83	55,25	73,66	92,08	110,50	128,91	147,33	165,75
4	18,38	36,76	55,15	73,53	91,91	110,29	128,68	147,06	165,44
54,5	18,35	36,70	55,05	73,39	91,74	110,09	128,44	146,79	165,14
6	18,32	36,63	54,95	73,26	91,58	109,89	128,21	146,52	164,84
7	18,28	36,56	54,84	73,13	91,41	109,69	127,97	146,25	164,53
8	18,25	36,50	54,74	72,99	91,24	109,49	127,74	145,99	164,23
9	18,21	36,43	54,64	72,86	91,07	109,29	127,50	145,72	163,93
55,0	18,18	36,36	54,55	72,73	90,91	109,09	127,27	145,45	163,64
1	18,15	36,30	54,45	72,60	90,74	108,89	127,04	145,19	163,34
2	18,12	36,23	54,35	72,46	90,58	108,70	126,81	144,93	163,04
3	18,08	36,17	54,25	72,33	90,42	108,50	126,58	144,67	162,75
4	18,05	36,10	54,15	72,20	90,25	108,30	126,35	144,40	162,45
55,5	18,02	36,04	54,05	72,07	90,09	108,11	126,13	144,14	162,16
6	17,99	35,97	53,96	71,94	89,93	107,91	125,90	143,88	161,87
7	17,95	35,91	53,86	71,81	89,77	107,72	125,67	143,63	161,58
8	17,92	35,84	53,76	71,68	89,61	107,53	125,45	143,37	161,29
9	17,89	35,78	53,67	71,56	89,45	107,33	125,22	143,11	161,00
56,0	17,86	35,71	53,57	71,43	89,29	107,14	125,00	142,86	160,71
1	17,83	35,65	53,48	71,30	89,13	106,95	124,78	142,60	160,45
2	17,79	35,59	53,38	71,17	88,97	106,76	124,56	142,35	160,14
3	17,76	35,52	53,29	71,05	88,81	106,57	124,33	142,10	159,86
4	17,73	35,46	53,19	70,92	88,65	106,38	124,11	141,84	159,57
56,5	17,70	35,40	53,10	70,80	88,50	106,19	123,89	141,59	159,29
6	17,67	35,34	53,00	70,67	88,34	106,01	123,67	141,34	159,01
7	17,64	35,27	52,91	70,55	88,18	105,82	123,46	141,09	158,73
8	17,61	35,21	52,82	70,42	88,03	105,65	123,24	140,85	158,45
9	17,57	35,15	52,72	70,30	87,87	105,45	123,02	140,60	158,17
57,0	17,54	35,09	52,63	70,18	87,72	105,26	122,81	140,35	157,89
1	17,51	35,03	52,54	70,05	87,57	105,08	122,59	140,11	157,62
2	17,48	34,97	52,45	69,93	87,41	104,90	122,38	139,86	157,34
3	17,45	34,90	52,36	69,81	87,26	104,71	122,16	139,62	157,07
4	17,42	34,84	52,26	69,69	87,11	104,53	121,95	139,37	156,79

GRAMMES de fer	CALORIES								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
57,5	17,59	54,78	52,17	69,57	86,96	104,55	121,74	150,15	156,52
6	17,56	54,72	52,08	69,44	86,81	104,47	121,53	150,89	156,25
7	17,55	54,66	51,99	69,52	86,66	103,99	121,52	150,65	155,98
8	17,50	54,60	51,90	69,20	86,51	103,81	121,41	150,41	155,71
9	17,27	54,54	51,81	69,08	86,56	103,65	120,90	150,17	155,44
58,0	17,24	54,48	51,72	68,97	86,21	103,45	120,69	150,95	155,17
1	17,21	54,42	51,64	68,85	86,06	103,27	120,48	150,69	154,91
2	17,18	54,56	51,55	68,73	85,91	103,09	120,27	150,46	154,64
5	17,15	54,51	51,46	68,61	85,76	102,92	120,07	150,22	154,37
4	17,12	54,25	51,37	68,49	85,62	102,74	119,86	150,99	154,11
58,5	17,09	54,19	51,28	68,58	85,47	102,56	119,66	150,75	153,85
6	17,06	54,15	51,19	68,26	85,52	102,59	119,45	150,52	153,58
7	17,04	54,07	51,11	68,14	85,18	102,21	119,25	150,29	153,52
8	17,01	54,01	51,02	68,05	85,05	102,04	119,05	150,05	153,06
9	16,98	53,96	50,95	67,91	84,89	101,87	118,85	150,82	152,80
59,0	16,95	53,90	50,85	67,80	84,75	101,69	118,64	150,59	152,54
1	16,92	53,84	50,76	67,68	84,60	101,52	118,44	150,36	152,28
2	16,89	53,78	50,68	67,57	84,46	101,55	118,24	150,14	152,05
5	16,86	53,75	50,59	67,45	84,32	101,18	118,04	150,91	151,77
4	16,84	53,67	50,51	67,54	84,18	101,01	117,85	150,68	151,52
59,5	16,81	53,61	50,42	67,25	84,05	100,84	117,65	150,45	151,26
6	16,78	53,56	50,54	67,11	85,89	100,67	117,45	150,25	151,01
7	16,75	53,50	50,25	67,00	85,75	100,50	117,25	150,00	150,75
8	16,72	53,44	50,17	66,89	85,61	100,53	117,06	150,78	150,50
9	16,69	53,59	50,08	66,78	85,47	100,17	116,86	150,56	150,25
60,0	16,67	53,55	50,00	66,67	85,55	100,00	116,67	150,55	150,00
1	16,64	53,28	49,92	66,56	85,19	99,85	116,47	150,11	149,75
2	16,61	53,22	49,85	66,45	85,06	99,67	116,28	150,89	149,50
5	16,58	53,17	49,75	66,55	82,92	99,50	116,09	150,67	149,25
4	16,56	53,11	49,67	66,25	82,78	99,54	115,89	150,45	149,01
60,5	16,55	53,06	49,59	66,12	82,64	99,17	115,70	150,25	148,76
6	16,50	53,00	49,50	66,01	82,51	99,01	115,51	150,01	148,51
7	16,47	52,95	49,42	65,90	82,37	98,85	115,52	150,80	148,27
8	16,45	52,89	49,54	65,79	82,24	98,68	115,15	150,58	148,05
9	16,42	52,84	49,26	65,68	82,10	98,52	114,94	150,56	147,78
61,0	16,39	52,79	49,18	65,57	81,97	98,56	114,75	150,15	147,54
1	16,57	52,75	49,10	65,47	81,85	98,20	114,57	150,95	147,30
2	16,54	52,68	49,02	65,56	81,70	98,04	114,38	150,72	147,06
5	16,51	52,65	48,94	65,25	81,57	97,88	114,19	150,51	146,82
4	16,29	52,57	48,86	65,15	81,45	97,72	114,01	150,29	146,58

GRAMMES de fer	CALORIES								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
61,5	46,26	52,52	48,78	65,04	81,50	97,56	115,82	150,08	146,54
6	16,25	52,47	48,70	64,94	81,17	97,40	115,64	129,87	146,10
7	16,21	52,42	48,62	64,85	81,04	97,24	115,45	129,66	145,87
8	16,18	52,36	48,54	64,72	80,91	97,09	115,27	129,45	145,65
9	16,16	52,31	48,47	64,62	80,78	96,95	115,09	129,24	145,40
62,0	46,15	52,25	48,59	64,52	80,65	96,77	112,90	129,05	145,16
1	16,10	52,21	48,51	64,41	80,52	96,62	112,72	128,82	144,95
2	16,08	52,15	48,25	64,51	80,59	96,46	112,54	128,62	144,69
5	16,05	52,10	48,15	64,21	80,26	96,51	112,56	128,41	144,46
4	16,05	52,05	48,08	64,10	80,15	96,15	112,18	128,21	144,25
62,5	46,00	52,00	48,00	64,00	80,00	96,00	112,00	128,00	144,00
6	15,97	51,95	47,92	65,90	79,87	95,85	111,82	127,80	143,77
7	15,95	51,90	47,85	65,80	79,74	95,69	111,64	127,59	143,54
8	15,92	51,85	47,77	65,69	79,62	95,54	111,46	127,59	143,51
9	15,90	51,80	47,69	65,59	79,49	95,39	111,29	127,19	143,08
65,0	15,87	51,75	47,62	65,49	79,57	95,24	111,11	126,98	142,86
1	15,85	51,70	47,54	65,59	79,24	95,09	110,94	126,78	142,65
2	15,82	51,65	47,47	65,29	79,11	94,94	110,76	126,58	142,41
5	15,80	51,60	47,59	65,19	78,99	94,79	110,58	126,58	142,18
4	15,77	51,55	47,52	65,09	78,86	94,64	110,41	126,18	141,96
65,5	15,75	51,50	47,24	62,99	78,74	94,49	110,24	125,98	141,75
6	15,72	51,45	47,17	62,89	78,62	94,54	110,06	125,79	141,51
7	15,70	51,40	47,10	62,79	78,49	94,19	109,89	125,59	141,29
8	15,67	51,35	47,02	62,70	78,57	94,04	109,72	125,59	141,07
9	15,65	51,50	46,95	62,60	78,25	95,90	109,55	125,20	140,85
64,0	15,65	51,25	46,88	62,50	78,15	95,75	109,58	125,00	140,65
1	15,60	51,20	46,80	62,40	78,00	95,60	109,20	124,80	140,41
2	15,58	51,15	46,75	62,51	77,88	95,46	109,05	124,61	140,19
5	15,55	51,10	46,66	62,21	77,76	95,51	108,86	124,42	159,97
4	15,55	51,05	46,58	62,11	77,64	95,17	108,70	124,22	159,75
64,5	15,50	51,01	46,51	62,02	77,52	95,02	108,55	124,05	159,55
6	15,48	50,96	46,44	61,92	77,40	92,88	108,56	123,84	159,32
7	15,46	50,91	46,57	61,82	77,28	92,74	108,19	123,65	159,10
8	15,45	50,86	46,50	61,75	77,16	92,59	108,02	123,46	158,89
9	15,41	50,82	46,22	61,65	77,04	92,45	107,86	123,27	158,67
65,0	15,58	50,77	46,15	61,54	76,92	92,51	107,69	123,08	158,40
1	15,56	50,72	46,08	61,44	76,80	92,17	107,55	122,89	158,25
2	15,54	50,67	46,01	61,55	76,69	92,02	107,56	122,70	158,04
5	15,51	50,65	45,94	61,26	76,57	91,88	107,20	122,51	157,85
4	15,29	50,58	45,87	61,16	76,45	91,74	107,05	122,52	157,61

GRAMMES	CALORIES								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
de fer									
65,5	15,27	30,55	45,80	61,07	76,54	91,60	106,87	122,14	137,40
6	15,24	30,49	45,75	60,96	76,22	91,46	106,71	121,95	137,20
7	15,22	30,44	45,66	60,88	76,10	91,52	106,54	121,77	136,99
8	15,20	30,40	45,59	60,79	75,99	91,19	106,58	121,58	136,78
9	15,17	30,35	45,52	60,70	75,87	91,05	106,22	121,40	136,57
66,0	15,15	30,30	45,45	60,61	75,76	90,91	106,06	121,21	136,36
1	15,15	30,26	45,39	60,51	75,64	90,77	105,90	121,05	136,16
2	15,11	30,21	45,32	60,42	75,55	90,63	105,74	120,85	135,95
3	15,08	30,17	45,25	60,35	75,41	90,50	105,58	120,66	135,75
4	15,06	30,12	45,18	60,24	75,30	90,36	105,42	120,48	135,54
66,5	15,04	30,08	45,11	60,15	75,19	90,25	105,26	120,30	135,34
6	15,02	30,05	45,05	60,06	75,08	90,09	105,11	120,12	135,14
7	14,99	29,99	44,98	59,97	74,96	89,96	104,95	119,94	134,95
8	14,97	29,94	44,91	59,88	74,85	89,82	104,79	119,76	134,75
9	14,95	29,90	44,84	59,79	74,74	89,69	104,63	119,58	134,55
67,0	14,95	29,85	44,78	59,70	74,65	89,55	104,48	119,40	134,35
1	14,90	29,81	44,71	59,61	74,52	89,42	104,32	119,25	134,15
2	14,88	29,76	44,64	59,52	74,40	89,29	104,17	119,05	133,95
3	14,86	29,72	44,58	59,44	74,29	89,15	104,01	118,87	133,75
4	14,84	29,67	44,51	59,35	74,18	89,02	103,86	118,69	133,55
67,5	14,81	29,63	44,44	59,26	74,07	88,89	103,70	118,52	133,35
6	14,79	29,59	44,38	59,17	73,96	88,76	103,55	118,34	133,14
7	14,77	29,54	44,31	59,08	73,86	88,63	103,40	118,17	132,94
8	14,75	29,50	44,25	59,00	73,75	88,50	103,24	117,99	132,74
9	14,75	29,46	44,18	58,91	73,64	88,37	103,09	117,82	132,55
68,0	14,71	29,41	44,12	58,82	73,53	88,24	102,94	117,65	132,35
1	14,68	29,37	44,05	58,74	73,42	88,11	102,79	117,47	132,16
2	14,66	29,33	43,99	58,65	73,31	87,98	102,64	117,30	131,96
3	14,64	29,28	43,92	58,57	73,21	87,85	102,49	117,15	131,77
4	14,62	29,24	43,86	58,48	73,10	87,72	102,34	116,96	131,58
68,5	14,60	29,20	43,80	58,39	72,99	87,59	102,19	116,79	131,39
6	14,58	29,15	43,73	58,31	72,89	87,46	102,04	116,62	131,20
7	14,56	29,11	43,67	58,22	72,78	87,34	101,89	116,45	131,00
8	14,53	29,07	43,60	58,14	72,67	87,21	101,74	116,28	130,81
9	14,51	29,05	43,54	58,06	72,57	87,08	101,60	116,11	130,62
69,0	14,49	28,99	43,48	57,97	72,46	86,96	101,45	115,94	130,45
1	14,47	28,94	43,42	57,89	72,36	86,85	101,30	115,77	130,25
2	14,45	28,90	43,35	57,80	72,25	86,71	101,16	115,61	130,06
3	14,45	28,86	43,29	57,72	72,15	86,58	101,01	115,44	129,87
4	14,41	28,82	43,25	57,64	72,05	86,46	100,86	115,27	129,68

GRAMMES	CALORIES								
	de fer	1	2	3	4	5	6	7	8
60,5	14,59	28,78	45,17	57,55	71,94	86,53	100,72	115,11	129,50
6	14,57	28,74	45,10	57,47	71,84	86,21	100,57	114,94	129,51
7	14,35	28,69	45,04	57,39	71,74	86,08	100,45	114,78	129,12
8	14,55	28,65	42,98	57,51	71,63	85,96	100,29	114,61	128,94
9	14,51	28,61	42,92	57,22	71,55	85,84	100,14	114,45	128,76
70,0	14,29	28,57	42,86	57,14	71,45	85,71	100,00	114,29	128,57
1	14,27	28,55	42,80	57,06	71,35	85,59	99,86	114,12	128,59
2	14,25	28,49	42,74	56,98	71,25	85,47	99,72	113,86	128,21
3	14,22	28,45	42,67	56,90	71,12	85,35	99,57	113,80	128,02
4	14,20	28,41	42,61	56,82	71,02	85,23	99,43	113,64	127,84
70,5	14,18	28,57	42,55	56,74	70,92	85,11	99,29	113,48	127,66
6	14,16	28,53	42,49	56,66	70,82	84,99	99,15	113,31	127,48
7	14,14	28,29	42,43	56,58	70,72	84,87	99,01	113,15	127,30
8	14,12	28,25	42,37	56,50	70,62	84,75	98,87	112,99	127,12
9	14,10	28,21	42,31	56,42	70,52	84,63	98,73	112,83	126,94
71,0	14,08	28,17	42,25	56,34	70,42	84,51	98,59	112,68	126,76
1	14,06	28,13	42,19	56,26	70,32	84,39	98,45	112,52	126,58
2	14,04	28,09	42,13	56,18	70,22	84,27	98,31	112,36	126,40
3	14,05	28,05	42,08	56,10	70,15	84,15	98,18	112,20	126,25
4	14,01	28,01	42,02	56,02	70,05	84,03	98,04	112,04	126,05
71,5	15,99	27,97	41,96	55,94	69,95	85,92	97,90	111,89	125,87
6	15,97	27,95	41,90	55,87	69,85	85,80	97,77	111,73	125,70
7	15,95	27,89	41,84	55,79	69,74	85,68	97,65	111,58	125,52
8	15,95	27,86	41,78	55,71	69,64	85,57	97,49	111,42	125,35
9	15,91	27,82	41,72	55,63	69,54	85,45	97,36	111,27	125,17
72,0	15,89	27,78	41,67	55,56	69,44	85,33	97,22	111,11	125,00
1	15,87	27,74	41,61	55,48	69,35	85,22	97,09	110,96	124,83
2	15,85	27,70	41,55	55,40	69,25	85,10	96,95	110,80	124,65
3	15,85	27,66	41,49	55,33	69,16	82,99	96,82	110,65	124,48
4	15,81	27,62	41,44	55,25	69,06	82,87	96,69	110,50	124,31
72,5	15,79	27,59	41,38	55,17	68,97	82,76	96,55	110,34	124,14
6	15,77	27,55	41,32	55,10	68,87	82,64	96,42	110,19	123,97
7	15,76	27,51	41,27	55,02	68,78	82,53	96,29	110,04	123,80
8	15,74	27,47	41,21	54,95	68,68	82,42	96,15	109,89	123,65
9	15,72	27,43	41,15	54,87	68,59	82,30	96,02	109,74	123,46
75,0	15,70	27,40	41,10	54,79	68,49	82,19	95,89	109,59	123,29
1	15,68	27,36	41,04	54,72	68,40	82,08	95,76	109,44	123,12
2	15,66	27,32	40,98	54,64	68,31	81,97	95,63	109,29	122,95
3	15,64	27,29	40,93	54,57	68,21	81,86	95,50	109,14	122,78
4	15,62	27,25	40,87	54,50	68,12	81,74	95,37	108,99	122,62

GRAMMES de fer	CALORIES								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
75,5	15,61	27,21	40,82	54,42	68,05	81,65	95,24	108,84	122,45
6	15,59	27,17	40,76	54,55	67,95	81,52	95,11	108,70	122,28
7	15,57	27,14	40,71	54,27	67,84	81,41	94,98	108,55	122,12
8	15,55	27,10	40,65	54,20	67,75	81,50	94,85	108,40	121,95
9	15,53	27,06	40,60	54,15	67,66	81,19	94,72	108,25	121,79
74,0	15,51	27,05	40,54	54,05	67,57	81,08	94,59	108,11	121,62
1	15,50	26,99	40,49	53,98	67,48	80,97	94,47	107,95	121,46
2	15,48	26,95	40,43	53,91	67,59	80,86	94,54	107,82	121,29
3	15,46	26,92	40,58	53,84	67,29	80,75	94,21	107,67	121,15
4	15,44	26,88	40,52	53,76	67,20	80,65	94,09	107,55	120,97
74,5	15,42	26,85	40,27	53,69	67,11	80,54	95,96	107,58	120,81
6	15,40	26,81	40,21	53,62	67,02	80,45	95,85	107,24	120,64
7	15,39	26,77	40,16	53,55	66,95	80,52	95,71	107,10	120,48
8	15,37	26,74	40,11	53,48	66,84	80,21	95,58	106,95	120,52
9	15,35	26,70	40,05	53,40	66,76	80,11	95,46	106,81	120,16
75,0	15,33	26,67	40,00	53,33	66,67	80,00	95,33	106,67	120,00
1	15,32	26,65	39,95	53,26	66,58	79,89	95,21	106,52	119,84
2	15,30	26,60	39,89	53,19	66,49	79,79	95,09	106,58	119,68
3	15,28	26,56	39,84	53,12	66,40	79,68	92,96	106,24	119,52
4	15,26	26,55	39,79	53,05	66,31	79,58	92,84	106,10	119,56
75,5	15,25	26,49	39,74	52,98	66,23	79,47	92,72	105,96	119,21
6	15,23	26,46	39,68	52,91	66,14	79,37	92,59	105,82	119,05
7	15,21	26,42	39,63	52,84	66,05	79,26	92,47	105,68	118,89
8	15,19	26,39	39,58	52,77	65,96	79,16	92,55	105,54	118,75
9	15,18	26,35	39,53	52,70	65,88	79,05	92,25	105,40	118,58
76,0	15,16	26,32	39,47	52,63	65,79	78,95	92,11	105,26	118,42
1	15,14	26,28	39,42	52,56	65,70	78,84	91,98	105,12	118,27
2	15,12	26,25	39,37	52,49	65,62	78,74	91,86	104,99	118,11
3	15,11	26,21	39,32	52,42	65,55	78,64	91,74	104,85	117,96
4	15,09	26,18	39,27	52,36	65,45	78,55	91,62	104,71	117,80
76,5	15,07	26,14	39,22	52,29	65,36	78,45	91,50	104,58	117,65
6	15,05	26,11	39,16	52,22	65,27	78,35	91,38	104,44	117,49
7	15,04	26,08	39,11	52,15	65,19	78,25	91,26	104,30	117,54
8	15,02	26,04	39,06	52,08	65,10	78,12	91,15	104,17	117,19
9	15,00	26,01	39,01	52,02	65,02	78,02	91,05	104,05	117,04
77,0	12,99	25,97	38,96	51,95	64,94	77,92	90,91	103,90	116,88
1	12,97	25,94	38,91	51,88	64,85	77,82	90,79	103,76	116,73
2	12,95	25,91	38,86	51,81	64,77	77,72	90,67	103,65	116,58
3	12,94	25,87	38,81	51,75	64,68	77,62	90,56	103,49	116,45
4	12,92	25,84	38,76	51,68	64,60	77,52	90,44	103,56	116,28

GRAMMES de fer	CALORIES								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
77,5	12,90	25,81	58,71	51,61	64,52	77,42	90,52	105,25	116,15
6	12,89	25,77	58,66	51,55	64,45	77,52	90,21	105,09	115,98
7	12,87	25,74	58,61	51,48	64,55	77,22	90,09	102,96	115,85
8	12,85	25,71	58,56	51,41	64,27	77,12	89,97	102,83	115,68
9	12,84	25,67	58,51	51,55	64,18	77,02	89,86	102,70	115,55
78,0	12,82	25,64	58,46	51,28	64,10	76,92	89,74	102,56	115,58
1	12,80	25,61	58,41	51,22	64,02	76,82	89,65	102,45	115,24
2	12,79	25,58	58,36	51,15	63,94	76,75	89,51	102,50	115,09
5	12,77	25,54	58,51	51,09	65,86	76,65	89,40	102,17	114,94
4	12,76	25,51	58,27	51,02	65,78	76,55	89,29	102,04	114,80
78,5	12,74	25,48	58,22	50,96	65,69	76,45	89,17	101,91	114,65
6	12,72	25,45	58,17	50,89	65,61	76,54	89,06	101,78	114,50
7	12,71	25,41	58,12	50,85	65,55	76,24	88,95	101,65	114,56
8	12,69	25,58	58,07	50,76	65,45	76,14	88,85	101,52	114,21
9	12,67	25,55	58,02	50,70	65,57	76,05	88,72	101,59	114,07
79,0	12,66	25,52	57,97	50,63	65,29	75,95	88,61	101,27	115,92
1	12,64	25,28	57,95	50,57	65,21	75,85	88,59	101,14	115,78
2	12,65	25,25	57,88	50,51	65,15	75,76	88,58	101,01	115,64
5	12,61	25,22	57,85	50,44	65,05	75,66	88,27	100,88	115,49
4	12,59	25,19	57,78	50,58	62,97	75,57	88,16	100,76	115,55
79,5	12,58	25,16	57,74	50,51	62,89	75,47	88,05	100,65	115,21
6	12,56	25,15	57,69	50,25	62,81	75,58	87,94	100,50	115,07
7	12,55	25,09	57,64	50,19	62,74	75,28	87,85	100,58	112,92
8	12,55	25,06	57,59	50,15	62,66	75,19	87,72	100,25	112,78
9	12,52	25,05	57,55	50,06	62,58	75,09	87,61	100,15	112,64
80,0	12,50	25,00	57,50	50,00	62,50	75,00	87,50	100,00	112,50

TABLE II

Quantités de chaleur nécessaires pour porter la température de 1 kilogramme de fer de 0° à T° C.

T	CAL.	T	CAL.	T	CAL.	T	CAL.	T	CAL.
10	1,06	300	55,51	355	59,98	370	44,78	405	49,75
11	1,17	301	55,44	356	40,12	371	44,92	406	49,87
12	1,28	302	55,58	357	40,25	372	45,06	407	50,01
13	1,38	303	55,71	358	40,59	373	45,20	408	50,16
14	1,49	304	55,84	359	40,52	374	45,54	409	50,50
15	1,60	305	55,97	340	40,66	375	45,48	410	50,44
16	1,70	306	56,10	341	40,79	376	45,62	411	50,59
17	1,81	307	56,24	342	40,95	377	45,76	412	50,75
18	1,92	308	56,57	343	41,07	378	45,90	415	50,88
19	2,02	309	56,50	344	41,20	379	46,04	414	51,02
20	2,15	310	56,65	345	41,54	380	46,18	415	51,17
21	2,24	311	56,77	346	41,48	381	46,52	416	51,31
22	2,55	312	56,90	347	41,61	382	46,46	417	51,45
24	2,45	313	57,05	348	41,75	383	46,60	418	51,60
24	2,56	314	57,16	349	41,89	384	46,74	419	51,74
25	2,67	315	57,50	350	42,02	385	46,88	420	51,89
26	2,78	316	57,45	351	42,16	386	47,05	421	52,05
27	2,88	317	57,56	352	42,50	387	47,17	422	52,18
28	2,99	318	57,70	353	42,45	388	47,51	423	52,55
29	3,10	319	57,85	354	42,57	389	47,45	424	52,47
30	3,21	320	57,96	355	42,71	390	47,59	425	52,62
31	3,52	321	58,10	356	42,85	391	47,75	426	52,76
32	3,42	322	58,25	357	42,98	392	47,87	427	52,91
33	3,55	323	58,57	358	43,12	393	48,02	428	53,05
34	3,64	324	58,50	359	43,26	394	48,16	429	53,20
35	5,75	325	58,65	360	43,40	395	48,50	430	53,55
36	5,86	326	58,77	361	43,54	396	48,44	431	53,49
37	5,96	327	58,90	362	43,67	397	48,58	432	53,64
38	4,07	328	59,04	363	43,81	398	48,75	433	53,79
39	4,18	329	59,17	364	43,95	399	48,87	434	53,95
40	4,29	330	59,31	365	44,09	400	49,01	435	54,08
		331	59,44	366	44,25	401	49,15	436	54,25
		332	59,57	367	44,57	402	49,50	437	54,57
		333	59,71	368	44,51	405	49,44	438	54,52
		334	59,85	369	44,64	404	49,58	439	54,67

T	CAL.	T	CAL.	T	CAL.	T	CAL.	T	CAL.
440	54,82	480	60,82	600	80,10	800	116,99	1000	160,76
441	54,96	481	60,97	605	80,95	805	118,05	1010	165,14
442	55,11	482	61,12	610	81,80	810	119,01	1020	165,55
445	55,26	485	61,28	615	82,65	815	120,02	1050	167,98
444	55,41	484	61,45	620	83,51	820	121,04	1040	170,45
445	55,55	485	61,58	625	84,37	825	122,07	1050	172,89
446	55,70	486	61,74	650	85,24	850	125,09	1060	175,58
447	55,85	487	61,89	655	86,11	855	124,15	1070	177,89
448	56,00	488	62,04	640	86,98	840	125,16	1080	180,42
449	56,15	489	62,20	645	87,86	845	126,20	1090	182,97
450	56,30	490	62,35	650	88,74	850	127,25	1100	185,55
451	56,45	491	62,50	655	89,62	855	128,50	1110	188,14
452	56,60	492	62,66	660	90,51	860	129,55	1120	190,76
453	56,74	493	62,81	665	91,40	865	130,41	1150	195,39
454	56,89	494	62,97	670	92,30	870	131,47	1140	196,05
455	57,04	495	63,12	675	93,20	875	132,54	1150	198,75
456	57,19	496	63,28	680	94,10	880	133,61	1160	201,45
457	57,34	492	63,43	685	95,01	885	134,69	1170	204,15
458	57,49	498	63,59	690	95,92	890	135,77	1180	206,90
459	57,64	499	63,74	695	96,83	895	136,86	1190	209,66
460	57,79	500	63,90	700	97,75	900	137,95	1200	212,45
461	57,94	505	64,67	705	98,68	905	139,04		
462	58,09	510	65,45	710	99,60	910	140,14		
465	58,24	515	66,24	715	100,54	915	141,25		
464	58,39	520	67,05	720	101,47	920	142,36		
465	58,54	525	67,82	725	102,41	925	143,47		
466	58,69	530	68,61	750	103,35	950	144,59		
467	58,84	535	69,41	755	104,30	955	145,71		
468	59,00	540	70,21	740	105,25	940	146,84		
469	59,15	545	71,02	745	106,21	945	147,98		
470	59,30	550	71,82	750	107,17	950	149,11		
471	59,45	555	72,64	755	108,15	955	150,26		
472	59,60	560	73,45	760	109,10	960	151,40		
475	59,75	565	74,27	765	110,07	965	152,55		
474	59,90	570	75,09	770	111,05	970	153,71		
475	60,06	575	75,92	775	112,05	975	154,87		
476	60,21	580	76,75	780	113,01	980	156,04		
477	60,36	585	77,58	785	114,00	985	157,21		
478	60,51	590	78,42	790	114,99	990	158,39		
479	60,67	595	79,26	795	115,99	995	159,57		

CHAPITRE V

GAZ D'ÉCLAIRAGE

Généralités. — Dans la fabrication du gaz d'éclairage avec la houille, — qui est seule employée dans la grande industrie, — on essaye tout d'abord la *matière première*, la houille. Il faut aussi pendant la *fabrication* contrôler continuellement le gaz brut, et surtout l'action du laveur et du mélange de *Laming*. Parmi les *produits*, le gaz purifié, souvent aussi l'eau du gaz et le coke seront soumis à des essais. (Pour plus de détails, voyez Matière première, Fabrication, Produit.)

Matière première. Houille ¹. — La houille se compose de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de substances minérales. Ces dernières consistent en silicates, sulfates, phosphates et sulfures. La détermination du soufre est la plus importante.

Carbone et hydrogène. — On dose le carbone et l'hydrogène par l'analyse élémentaire, en brûlant le charbon au milieu d'un courant d'oxygène, dans un tube ouvert aux deux extrémités. On emploie pour l'analyse 0,4 gr. environ de la substance préalablement desséchée pendant 24 heures à une température de 100° à 120°. Pour retenir les produits volatils de la combustion du soufre, on introduit dans la partie antérieure du tube une couche de 10 cm. de long d'un mélange préalablement fondu de 9 parties de chromate neutre et 1 partie de bichromate de potassium, que l'on chauffe légèrement jusqu'au rouge sombre.

Azote. — La teneur en azote est déterminée par la combustion de 5 gr. de substance avec de la chaux sodée, d'après le procédé *Will et Warentrapp*. (Pour plus de détails, voyez Chapitre IX, Engrais commerciaux.)

Soufre. — La détermination du soufre se fait d'après la méthode indiquée par *Eschka* ². On mélange dans un creuset de platine, en agitant avec une baguette de verre, environ 1 gr. de charbon très finement pulvérisé avec 1 gr. de magnésie calcinée et 0,5 gr. de carbonate de sodium anhydre. On chauffe modérément sur une lampe à alcool le creuset incliné et ouvert de manière à ne porter au rouge que sa partie inférieure. Pour accélérer la combustion, qui dure de 3/4 d'heure à 1 heure, on remue de temps en temps avec un fil de platine ; la

¹ Voyez aussi p. 48 et suiv.

² Zeitschrift f. anal. Chem., t. XIII, p. 344, et *Fresenius*, Analyse quantitative, 4^{me} édit. française, p. 645.

masse prend une teinte brunâtre ou jaunâtre. On laisse refroidir, et pour obtenir une combustion complète, notamment pour déterminer la transformation des sulfites en sulfates, on mélange la masse avec 0,5 gr. à 1 gr. de nitrate d'ammonium anhydre et l'on chauffe le creuset au rouge pendant 5 à 10 minutes. La masse refroidie et pulvérisée est versée dans un gobelet de verre, et le creuset lavé avec de l'eau ; on étend à 150 C. C. environ, on chauffe, on sépare par filtration le résidu insoluble, on ajoute à la liqueur filtrée de l'acide chlorhydrique en léger excès et l'on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum :



Si l'on doit aussi déterminer *combien la houille renferme de soufre à l'état de sulfate* (dont la majeure partie est du sulfate de calcium), on fait bouillir 10 gr. de la substance finement pulvérisée pendant 24 heures avec une solution aqueuse de 10 gr. de carbonate de sodium, on filtre, on sursature la liqueur filtrée, qui renferme l'acide sulfurique du sulfate de calcium, avec de l'acide chlorhydrique, et on précipite par le chlorure de baryum.

Cendre totale. — On la détermine, d'après *Muck*, en pesant dans un creuset de platine environ 1 gr. de houille finement pulvérisée, brûlant un peu d'alcool au-dessus pour rendre la masse plus poreuse et chauffant avec précaution le creuset ouvert et incliné en évitant la production de coke. La combustion complète des dernières particules de charbon s'obtient en humectant encore la masse, après refroidissement, avec de l'alcool que l'on brûle et en portant ensuite de nouveau au rouge.

Fabrication. — Les essais comprennent le dosage de l'ammoniaque, de l'acide carbonique, de l'acide sulfhydrique et du goudron dans le *gaz brut* en différents points des appareils de fabrication. Pour juger si la purification se fait d'une manière rationnelle, on essaye régulièrement les matériaux que l'on emploie à cet effet, notamment le *mélange de Laming* et *l'eau du gaz*.

Gaz brut. Ammoniaque. — *Qualitativement*, on la reconnaît en faisant dégager le gaz sur du papier de tournesol rouge. *Quantitativement*, on la détermine en l'absorbant par une quantité déterminée d'acide sulfurique normal ou normal décime et en titrant l'excès d'acide avec un alcali normal. La fluorescéine est particulièrement convenable comme indicateur. Le changement de teinte qu'elle éprouve est très net — même lorsque la liqueur est fortement colorée par du goudron — et n'est pas influencé par la présence de l'acide carbonique. Il ne faut pas colorer la solution trop fortement ; on doit placer le verre qui la contient sur une feuille de papier glacé noir. La figure 29 montre la disposition de l'appareil imaginé par *Tieftrunk*. La majeure partie du liquide absorbant est renfermée dans le premier flacon laveur ; le reste se trouve dans le tube laveur qui le surmonte. Au lieu de ce tube fragile, on peut aussi employer un deuxième flacon laveur de même hauteur que le premier et d'environ 2 cm. de diamètre. Le flacon de Woulf, qui vient à la suite, renferme une solution aqueuse d'acétate de plomb et sert à l'absorption de l'acide sulfhydrique ; le goudron est retenu dans un tube en U de 1 cm. de diamètre et de 10 cm. de hauteur. Le gaz, débarrassé de toutes les autres impuretés, est mesuré par un compteur à expériences,

qui permet, par une observation d'une minute, de lire la quantité de gaz passée par heure. Comme le gaz se trouve dans la plupart des appareils de fabrication sous une pression inférieure à la pression atmosphérique, il faut l'aspirer derrière le compteur à l'aide d'un aspirateur ou d'une pompe à air et à eau. La vitesse du gaz est réglée, à l'aide du robinet micrométrique du compteur, de telle sorte que 20 à 50 litres de gaz passent en une heure dans les appareils. Pour les *essais derrière le barillet et les condenseurs*, il suffit en général d'introduire 25 C. C. d'acide sulfurique normal dans le flacon laveur et 5 C. C. dans le tube ; devant et derrière les laveurs, on emploiera 50 C. C. et 5 C. C. d'acide sulfurique normal décime, en supposant que l'on aspire 20 à 50 litres de gaz. Il est bon d'installer les appareils assez près de l'endroit où l'on prend le gaz, car il peut se produire dans des conduites trop longues des condensations de vapeur qui diminuent la teneur en ammoniaque ; il faut surtout éviter de longues conduites

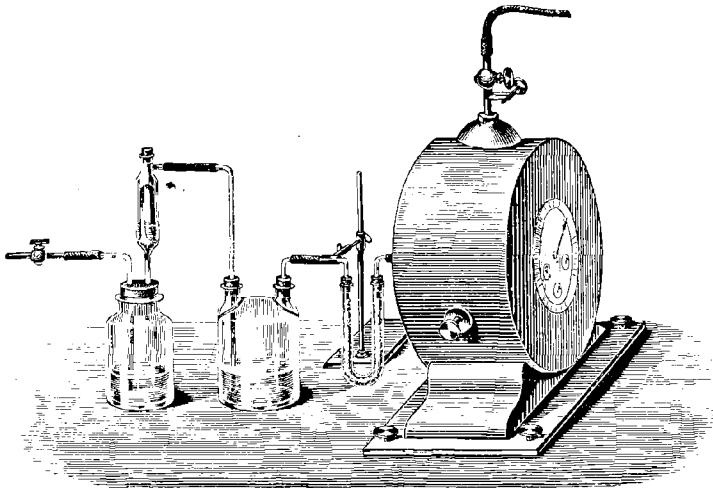


Fig. 29. Appareil de Tieftrunk pour le dosage de l'ammoniaque dans le gaz d'éclairage.

en fer. Lorsque l'absorption est terminée, on verse le contenu du tube laveur dans le flacon et on titre avec un alcali normal. Si la liqueur est assez fortement colorée par le goudron pour que le changement de teinte en soit masqué, on introduit la totalité de la liqueur dans un ballon jaugé de 250 C. C. ; on remplit jusqu'au trait, on agite fortement et on filtre à travers un filtre sec, dans un ballon sec ; on mesure 50 ou 100 C. C. de la liqueur filtrée et on titre.

La quantité d'ammoniaque trouvée est calculée en grammes, ordinairement sur 100 C. C. de gaz épuré à la température moyenne de 10°, en tenant compte de la hauteur barométrique, de la température du gaz et de la pression plus faible sous laquelle il a été mesuré. La température est approximativement égale à celle de l'air dans le voisinage du gazomètre ; la pression du gaz doit être déterminée par un manomètre adapté à la sortie du compteur. Pour la réduction

du volume à une température donnée et à 760 mm. de pression barométrique, on se sert de la formule suivante :

$$V = V' \frac{(B - f')}{(760 - f)} \times \frac{(273 + t)}{(273 + t')}$$

dans laquelle V' indique le volume primitif mesuré à la température t' , f' la tension de la vapeur d'eau à cette température, B la hauteur barométrique réduite à la pression mesurée à la sortie du compteur et exprimée en millimètres de mercure, V le volume cherché à 760 mm. de hauteur barométrique et à la température t , et f la tension de la vapeur d'eau à cette température. Mais on peut souvent négliger toutes ces corrections, sans qu'il en résulte une notable erreur.

Tieftrunk a décrit, pour le *contrôle de l'effet du laveur*¹, une méthode qui donne moins des nombres absolus que les limites dans lesquelles est renfermée la teneur en ammoniacque du gaz au sortir des laveurs, lorsque ceux-ci fonctionnent régulièrement. La disposition des appareils est à peu près la même que celle décrite précédemment. On remplace le flacon laveur surmonté de son tube par une éprouvette de 15 cm. de haut et de 2 cm. de diamètre, dans laquelle on introduit 4 C. C. d'acide sulfurique normal décime, coloré légèrement par l'acide rosolique. On emploie, à la place du compteur, un aspirateur de 20 litres de capacité, muni d'un robinet micrométrique pour régler l'écoulement de l'eau. La vitesse d'écoulement du gaz est de 15 à 20 litres par heure; on détermine la position que doit occuper à cet effet le robinet micrométrique par un essai préliminaire à l'aide d'un compteur à gaz d'expériences. A la place de l'aspirateur, on peut aussi se servir d'un compteur à gaz avec fermeture automatique, disposé de telle sorte que la fermeture se produise après un passage de 20 litres.

L'acide sulfurique se colore en rose lorsque 100 M. C. de gaz renferment plus de 54 gr. d'ammoniacque, car pour la saturation des 4 C. C. d'acide normal décime, il faut 0,0068 gr. d'ammoniacque dans 20 litres et par conséquent pour 100 M. C. il faudra $0,0068 \times 5000 = 54$ gr. d'ammoniacque. Si l'acide reste incolore, on fait passer une nouvelle quantité de 20 litres de gaz; si la coloration se produit, il y a dans le gaz de 17 à 54 gr. d'ammoniacque.

Acide carbonique. — On le reconnaît *qualitativement* en faisant passer le gaz à travers une solution ammoniacale de chlorure de calcium.

Pour la détermination *quantitative*, on se sert de préférence de l'appareil imaginé par *Rüdorff*². Un flacon g à 5 tubulures (fig. 50) porte dans sa tubulure moyenne, à l'aide d'un bouchon à l'émeri, une burette à robinet P , divisée en $\frac{1}{10}$ de C. C.; l'une des tubulures latérales est pourvu d'un manomètre M avec un robinet à deux voies t ; l'autre tubulure est munie d'un robinet S terminé supérieurement un tube de verre recourbé à angle droit et inférieurement par un autre tube qui arrive presque au fond du flacon. Le flacon g peut, à l'aide du

¹ Journal f. Gasbeleuchtung, 1878, p. 298.

² Journal f. Gasbeleuchtung 1865, No. 8; Dingl. pol. J., t. 178, p. 448; Ber. d. deutsch. chem. G. 1883, p. 150.

robinet à deux voies *t*, être mis en communication aussi bien avec l'air extérieur qu'avec le manomètre. Ce dernier est rempli d'un liquide très mobile, de l'eau ou du sulfure de carbone d'un poids spécifique de 1,3. La capacité du flacon est

d'environ 1 litre; on la détermine en le pesant plein d'eau à une température connue. Pour éviter l'influence des variations de température, on peut encore placer le flacon *g* dans un récipient rempli d'eau à la température de l'appartement.

Pour faire un essai, on fait passer du gaz d'éclairage dans le flacon jusqu'à ce que l'air en soit complètement chassé; une quantité six fois égale à la capacité du flacon est suffisante; le gaz a traversé préalablement, pour être débarrassé d'ammoniaque et d'hydrogène sulfuré, une solution acétique faible d'acétate de plomb. On ferme alors le robinet de sortie *t*, puis le robinet d'entrée *S*. Au bout de trois minutes, le gaz a pris la température du milieu ambiant; on l'amène à la pression atmosphérique dans le flacon en ouvrant momentanément le robinet *S*; on constate qu'il en est ainsi lorsque après avoir tourné convenablement le robinet *t*, le liquide est au même niveau dans les deux branches du manomètre. Si maintenant on laisse couler goutte à goutte et avec précaution au moyen de la burette une solution de potasse caustique à 1,205 de densité, le manomètre indique d'abord une augmentation de pression, qui se transforme bientôt en une diminution, par suite de l'absorption.

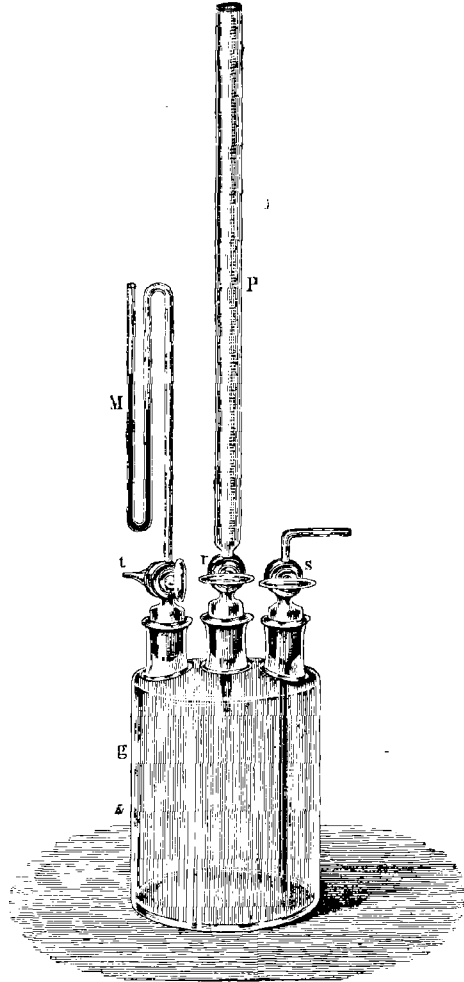


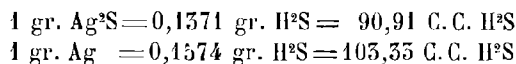
Fig. 50. Appareil de Büdorff pour le dosage de l'acide carbonique dans le gaz d'éclairage.

On continue l'introduction de la potasse, jusqu'à ce que l'égalité de niveau soit rétablie et reste constante après quelques instants. L'acide carbonique absorbé a été remplacé dans le flacon par un égal volume de lessive de potasse, volume lu directement sur la burette. La teneur pour cent du gaz en acide carbonique peut alors être calculée facilement.

Hydrogène sulfuré. — Pour le reconnaître *qualitativement*, on fait passer le

gaz à travers une solution d'acétate de plomb, ou bien on le fait arriver sur un papier imprégné de cette solution. L'atmosphère étant rarement privée d'hydrogène sulfuré dans les fabriques de gaz, il est bon, lorsqu'on emploie le papier de plomb, d'introduire celui-ci dans un tube effilé à l'une de ses extrémités et de relier ce tube à l'aide d'un tuyau en caoutchouc avec le robinet d'arrivée du gaz.

Lorsqu'on veut déterminer l'hydrogène sulfuré *quantitativement* par la méthode pondérale, on fait passer le gaz à l'aide d'un aspirateur ou d'une pompe à air à travers une solution d'azotate d'argent dans l'ammoniaque étendue. La solution est partagée dans deux flacons laveurs et le courant gazeux est réglé de telle sorte que très peu de sulfure d'argent soit précipité dans le deuxième flacon. Lorsque le gaz est très riche en goudron, on lui fait traverser préalablement un tube simplement rempli d'ouate. Le gaz, après avoir été débarrassé d'ammoniaque à l'aide d'eau légèrement acidulée, est de nouveau mesuré au moyen d'un compteur à expériences. Le contenu des flacons laveurs est versé dans un vase à précipité, acidulé par quelques gouttes d'acide azotique et filtré sur un filtre séché à 100° et taré; on lave convenablement, et l'on dessèche de nouveau à 100°. Dans le cas où des parcelles de sulfure d'argent resteraient adhérentes aux parois du flacon, il faudrait les dissoudre dans l'acide azotique chaud, précipiter de nouveau par l'hydrogène sulfuré et ajouter ce précipité au premier précipité lavé. Comme contrôle, on transforme le sulfure d'argent en argent métallique en détachant le précipité du filtre, brûlant celui-ci séparément à l'air et chauffant les cendres et le précipité dans un creuset de *Rose*, au milieu d'un courant d'hydrogène :



On peut doser l'hydrogène sulfuré par la méthode volumétrique à l'aide d'une solution ammoniacale de zinc¹. Les méthodes, d'ailleurs très employées et surtout celle indiquée par *Mohr*, dans lesquelles on emploie l'iode, ne conviennent pas pour le cas dont il s'agit, parce que l'iode agit comme oxydant sur certains éléments du gaz. La solution de zinc est normale décime et préparée en dissolvant 3,253 gr. de zinc dans un acide, ajoutant de l'ammoniaque jusqu'à redissolution complète du précipité formé et ramenant le volume à un litre. On emploiera de préférence comme indicateur le papier de cobalt, que l'on obtient en imbibant du papier à filtre suédois avec une solution de 0,550 gr. de chlorure cobalteux dans 100 C. C. d'eau. Une goutte d'une solution contenant de l'hydrogène sulfuré produit sur ce papier, aussitôt après son absorption, un anneau noir ou gris.

On absorbe l'hydrogène sulfuré par une solution fortement concentrée de potasse; on fait ensuite passer le gaz dans un tube à ouate pour retenir le goudron, et enfin à travers une solution faiblement acétique d'acétate de plomb, qui indique si l'hydrogène sulfuré a été complètement absorbé et retient les vapeurs ammoniacales entraînées; finalement, on mesure le volume du gaz dans

¹ *MOHR, Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées, 2^e édition française, p. 434.*

un compteur. Lorsqu'on emploie environ 150 C. C. de solution de potasse dans deux flacons laveurs, la vitesse du courant gazeux doit à peine atteindre 10 litres par heure. Après avoir fait passer 20 litres de gaz à travers l'appareil, on vide la liqueur alcaline dans un ballon de 500 C. C., on remplit jusqu'au trait et on agite. On mesure à l'aide d'une pipette 100 C. C. du contenu du ballon dans un gobelet de verre et l'on y fait couler la solution de zinc au moyen d'une burette, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide ne produise plus d'anneau noir ou gris sur le papier de cobalt. Si, par exemple, on a employé 26 C. C., on ajoute à 100 nouveaux C. C. de la solution alcaline directement 24 C. C. de la solution de zinc, et ensuite par $\frac{1}{10}$ de C. C. jusqu'à ce que l'anneau gris ait disparu. 1 C. C. solution de zinc = 0,0017 gr. H²S.

L'appareil de *Rüdorff* (page 87) peut également être employé au dosage volumétrique de l'hydrogène sulfuré. Une première fois on remplit l'appareil avec du gaz qui a traversé de l'eau acidulée par l'acide sulfurique et qui par conséquent renferme encore de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique, et l'on détermine en même temps ces deux corps, puis on débarrasse le gaz d'hydrogène sulfuré et on dose l'acide carbonique seul. La teneur pour 100 du gaz en hydrogène sulfuré se calcule en partant des nombres trouvés.

*Wahlert*¹ a décrit un appareil pour la détermination simultanée de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique; on se contentera de le mentionner simplement ici.

Goudron. — On reconnaît qualitativement le goudron en faisant arriver le gaz sur une feuille de papier blanc placée à environ 2 cm. de l'orifice du tube de dégagement; la présence du goudron se manifeste au bout de peu de temps par une tache noire arrondie.

Tieftrunk a indiqué par le dosage du goudron la méthode suivante. L'éprouvette de verre *a* (fig. 51) est munie d'une monture en laiton, sur laquelle le couvercle *b*, poli et graissé avec un peu de suif, peut être appliqué à l'aide des pinces de serrage *k* de façon à fermer hermétiquement l'éprouvette. Le tube *g*, qui descend presque jusqu'au fond de cette dernière, est relié au tube d'entrée *c* par un tube en gutta-percha; il porte six disques en laiton superposés et percés de 5 en 5 mm. de trous de 1,5 mm. de diamètre. Lorsqu'on veut faire une expérience, on remplit l'appareil *a* avec de l'alcool à 50 ou 55 degrés, de manière à recouvrir complètement les disques. Le gaz, en traversant les trous, est débarrassé mécaniquement du goudron; les dernières traces sont arrêtées dans le tube en U *f*, rempli simplement d'ouate. Le flacon tubulé qui fait suite renferme une couche de chanvre indien *o* et au-dessus un disque de papier à filtrer sur lequel repose de l'hydrate de peroxyde de fer destiné à absorber l'hydrogène sulfuré. Avant de commencer l'expérience, il faut faire passer pendant 10 minutes un courant de gaz à travers le flacon pour épuiser le pouvoir absorbant de l'hydrate de fer. Un tube en gutta-percha relie le flacon en *p* à un compteur à gaz et à une trompe qui se trouve derrière le compteur.

On adapte l'appareil directement à l'endroit où l'on prend le gaz, ou bien, si cela n'est pas possible, à l'aide d'un tube préalablement pesé et incliné vers

¹ Zeitschrift. f. analyt. Chemie, t. VII, 58.

l'appareil ; ce tube doit naturellement être pesé de nouveau après l'essai. On détermine la vitesse et le volume du gaz à employer d'après l'emplacement de la prise d'essai. En avant des condenseurs, on fera passer 250 litres de gaz avec une vitesse de 50 à 40 litres par heure, en avant et en arrière du laveur, 500 litres avec une vitesse de 50 à 60 litres.

Lorsque l'essai est terminé, on ôte le couvercle *b* ; on enlève autant que possible avec de l'alcool à 50 ou 58 degrés le goudron qui adhère aux disques et on l'ajoute à celui qui se trouve dans l'éprouvette. On laisse déposer 12 heures et on filtre sur un filtre sec et taré, en se servant d'une pompe à air. On cesse l'aspiration lorsqu'on verse le goudron sur le filtre. On laisse bien égoutter la liqueur alcoolique ; on introduit le filtre et son contenu dans une capsule

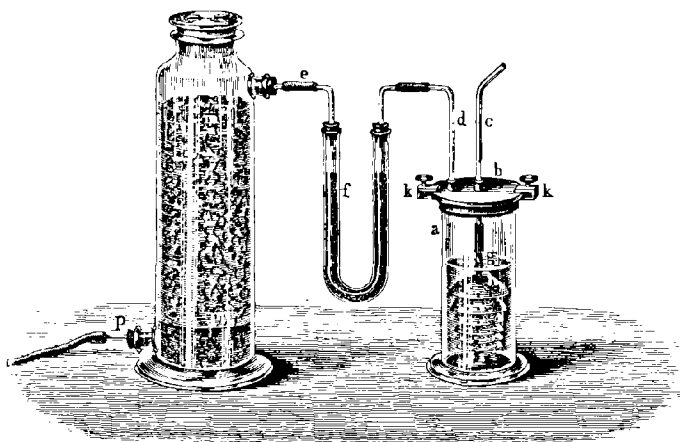


Fig. 51. Appareil de Tieftrunk pour le dosage du goudron dans le gaz d'éclairage.

en verre tarée à parois verticales, que l'on place pendant 12 heures sous un exsiccateur et que l'on pèse.

L'agate qui se trouve dans le tube *f* doit être lavée avec du sulfure de carbone, si elle est colorée. On recueille le liquide filtré dans une capsule tarée et on le laisse évaporer dans un courant d'air à la température ordinaire. Le poids du résidu de goudron est ajouté au poids précédemment trouvé, sans qu'il soit nécessaire de tenir compte de la petite quantité qui s'est évaporée avec le sulfure de carbone. Comme une petite quantité du goudron est restée attachée aux parois du vase *a* et aux disques, on aspire pour en tenir compte de l'air sec à travers le flacon bouché, jusqu'à ce que l'on ait chassé toute l'humidité, et l'on détermine l'excès de poids de l'appareil taré au commencement de l'essai. Pour toutes les pesées, on fera usage d'une balance sensible au centigramme pour une charge de 1 kilogr. Les résultats trouvés sont exprimés en kilogrammes par 1000 M. C. de gaz.

Mélange de Laming. — On se sert maintenant presque exclusivement pour l'épuration du gaz d'éclairage du *mélange de Laming* (mélange de sulfate de

calcium et de sesquioxyde de fer rendu perméable au gaz par de la sciure de bois).

Les substances que l'on doit rechercher dans le mélange *régénéré après usage* sont le *soufre*, le *peroxyde de fer*, le *protoxyde de fer*, les *composés cyanurés de fer*, le *sulfate d'ammonium* et le *sulfocyanure d'ammonium*.

*Soufre*¹. — On dose le soufre par extraction à l'aide du sulfure de carbone. On se sert à cet effet d'un tube de verre de 0,9 cm. de diamètre et de 15 cm. de long, étiré en pointe à sa partie inférieure; ce tube est muni dans sa partie étroite d'un tampon d'amiante calcinée de 1,5 cm. de long enfoncé légèrement ou d'une couche de laine de verre très fine; il est fixé à l'aide d'un bouchon percé sur un petit ballon pesé préalablement. La capacité de ce dernier est d'environ 25 C. C.; il porte à son col une tubulure latérale qui pénètre dans un tube à essais sec servant de récipient et placé dans un gobelet de verre rempli d'eau. On introduit dans le tube décrit plus haut 2 à 3 gr. de la substance finement pulvérisée et desséchée à 70° ou 80°; on verse ensuite par dessus environ 10 C. C. de sulfure de carbone pur, fraîchement distillé. Lorsque ce dernier s'est écoulé dans le petit ballon, on le distille au bain-marie à 70° ou 80°, en recevant le liquide distillé dans le tube à essais, et l'on verse de nouveau le liquide condensé sur la substance. On renouvelle environ six fois cette opération. Le soufre qui reste dans le ballon après la distillation est chauffé jusque vers son point de fusion, séché pendant quelques heures à 70° ou 80° et ensuite pesé.

Si la substance renferme du goudron, ce qui toutefois ne doit pas se produire dans une fabrication bien conduite, le soufre extrait est mélangé avec du goudron; il faut alors le transformer en acide sulfurique. A cet effet, on introduit une partie aliquote du soufre obtenu finement pulvérisé dans un petit ballon, et on l'oxyde avec de l'acide azotique fumant que l'on verse par petites portions à l'aide d'un entonnoir, afin d'éviter une réaction trop violente et par conséquent des pertes. On chauffe ensuite pendant assez longtemps au bain-marie entre 70° ou 80°; finalement on porte à l'ébullition. Lorsque tout le soufre est dissous, on évapore au bain-marie presque à siccité; on ajoute de l'acide chlorhydrique; on évapore de nouveau, jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit chassé, et on détermine l'acide sulfurique d'après la méthode connue.

On peut encore transformer le soufre en acide sulfurique *par voie sèche*. On mélange le soufre dans un tube à combustion de 40 à 50 cm. de longueur avec un mélange de 1 partie de chlorate de potassium et de 6 à 8 parties de carbonate de sodium; on place encore devant ce mélange une couche d'un mélange semblable et l'on chauffe le tube à combustion progressivement de l'avant à l'arrière. Après refroidissement, on dissout dans l'eau la masse saline, on l'acidule avec de l'acide chlorhydrique, on l'évapore à siccité, on dissout de nouveau dans l'eau, on filtre la silice provenant du verre et l'on dose l'acide sulfurique dans le liquide filtré.

Fer. — *Pour doser le fer total, y compris celui combiné au cyanogène*, on calcine 25 gr. de la poudre desséchée dans un creuset en porcelaine; on chauffe la

¹ FRESNELS, *Analyse quantitative*, 4^e édition française, p. 635.

masse calcinée avec de l'acide chlorhydrique; on introduit le liquide dans un ballon de 250 C. C., on remplit jusqu'au trait et on filtre à travers un filtre sec dans un ballon sec. On évapore à siccité 100 C. C. de la liqueur filtrée avec un peu de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique pour transformer tout le fer en peroxyde; on redissout le résidu par addition d'acide chlorhydrique et on titre avec une solution de protochlorure d'étain.

Peroxyde et protoxyde de fer. — On dissout ensuite le peroxyde et le protoxyde de fer de 2,5 gr. de substance, sans toucher aux composés cyanogènes du fer, en chauffant au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique étendu, on verse dans un ballon de 250 C. C. et on termine comme précédemment.

Peroxyde de fer. — Pour déterminer le peroxyde de fer, on chauffe 2,5 gr. de la substance directement, dans un ballon de 250 C. C. muni d'un bouchon à l'émeri, avec de l'acide chlorhydrique au milieu d'un courant d'acide carbonique: on laisse refroidir dans ce ballon; on remplit avec de l'eau privée d'air; on ferme le ballon, on agite et on laisse reposer quelques heures. On prend 100 C. C. de la solution limpide et on titre avec le protochlorure d'étain.

Cyanogène. — Si l'on doit déterminer la teneur en cyanogène, il faut transformer ce dernier en ammoniacque par combustion avec de la chaux sodée. De la quantité d'ammoniacque trouvée on doit retrancher celle provenant du sulfate et du sulfocyanure d'ammonium.

Sulfate et sulfocyanure d'ammonium. — On laisse digérer 5 gr. de la substance avec de l'eau dans un ballon de 250 C. C. pendant une heure environ; on remplit le ballon, on agite et on filtre à travers un filtre sec. On détermine directement l'acide sulfurique dans 100 C. C. de la liqueur filtrée, après avoir acidifié par l'acide chlorhydrique, tandis que l'on ajoute à 100 autres C. C. de l'eau de brome pour l'oxydation du sulfocyanure. L'excès de sulfate de baryum trouvé dans le second cas est calculé en acide sulfocyanhydrique. 1 gr. $\text{SO}^2.0^2\text{Ba} = 0,25522 \text{HCyS}$.

*Ammoniacque*¹. — On introduit 100 C. C. de la liqueur filtrée précédente dans une cornue; on y ajoute un lait de chaux ou de la magnésie et on distille environ les $\frac{2}{3}$ du volume du liquide. Les produits de la distillation sont dirigés à travers un réfrigérant de Liebig dans un récipient rempli d'une quantité mesurée d'acide sulfurique normal, et de là dans un tube en U qui contient également une petite quantité d'acide sulfurique. On titre avec un alcali normal l'acide sulfurique en excès. On choisit comme indicateur l'acide rosolique ou la fluorescéine; la teinture de tournesol n'est pas convenable.

Produit. Gaz d'éclairage. — Dans l'essai du gaz épuré, on doit déterminer : 1^o jusqu'à quel point les éléments étrangers qui peuvent altérer la pureté du produit : *combinaisons sulfurées, acide carbonique, ammoniacque*, ont été éliminés; 2^o *quelle valeur* possède le gaz comme matière *éclairante*, valeur qui est déterminée par des mesures photométriques et dans certaines circonstances aussi par la détermination du poids spécifique.

Combinaisons sulfurées. — Le soufre se trouve dans le gaz sous forme de

¹ FRESENIUS, *Analyse quantitative*, 4^e édition française, p. 489.

sulfure de carbone, d'hydrogène sulfuré et de quelques combinaisons sulfurées organiques qui ne sont pas encore bien caractérisées.

Sulfure de carbone. — Pour rechercher le sulfure de carbone, on fait passer le gaz à travers une solution étherée de triéthylphosphine¹. En présence du sulfure de carbone, cette solution se colore en rose et laisse après évaporation lente un réseau de cristaux rose-rubis.

*A. Vogel*² dirige le gaz à travers une solution alcoolique de potasse pour former du xantogénate de potassium, évapore l'alcool, acidule légèrement avec de l'acide acétique et ajoute une solution étendue de sulfate de cuivre, qui détermine un précipité jaune de xantogénate de cuivre.

Hydrogène sulfuré. — Le gaz d'éclairage bien purifié ne doit plus en contenir; on le reconnaît (*qualitativement*) comme il a été indiqué plus haut, en faisant dégager le gaz sur du papier à l'acétate de plomb.

La détermination *quantitative* du soufre total est la seule importante. Les méthodes les plus employées à cet effet sont celles de *Valentin-Tieftrunk*, d'*Evans* et de *Letheby*; la première donne les résultats les plus sûrs.

Méthode de Valentin-Tieftrunk. — Le gaz d'éclairage mélangé avec huit à dix fois son volume d'air est dirigé à travers un tube en platine contenant de la mousse de platine et chauffé au rouge; l'acide sulfurique formé par la com-

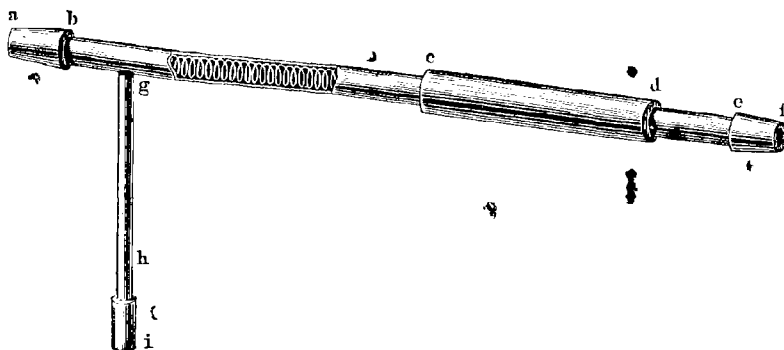


Fig. 32. Tube en platine de l'appareil de Valentin-Tieftrunk.

bustion du soufre est absorbé par du carbonate de sodium, qui se trouve dans le tube lui-même.

Le tube en platine, représenté par la figure 32, offre les dimensions suivantes : longueurs, $ab = 2$ cm. ; $bc = 16$ cm. ; $cd = 10$ cm. ; $de = 5,5$ cm. ; $ef = 2$ cm. ; $gh = 8,2$ cm. ; $hi = 1,8$ cm. ; $ag = 5$ cm. ; diamètres : $ac = 1$ cm. ; $cd = 1,8$ cm. ; $gi = 0,5$ cm. La partie cd renferme le carbonate de sodium en poudre, desséché et exempt d'acide sulfurique; bc contient la mousse de platine enfermée dans une toile en fil de platine enroulée; bc est séparé de cd par deux fils de platine soudés en croix. Le gaz d'éclairage est amené par i , l'air par a . Le tube de platine repose sur une grille à combustion (fig. 33), de telle sorte que ga et df

¹ A. W. Hoffmann, Annal. d. Chem. und Pharm., t. 115, p. 295.

² Annal. d. Chem. und Pharm., juin 1853, p. 369.

soient hors de la grille. Pour le protéger du contact direct de la flamme qui lui communique finalement un aspect grisâtre et désagréable, on le fait reposer dans deux gouttières en briques réfractaires renfermant elles-mêmes deux gouttières en platine. Le gaz à analyser est mesuré dans le compteur A, l'air nécessaire à la combustion dans le compteur B. L'air passe, pour se débarrasser de l'hydrogène sulfuré qu'il pourrait contenir, à travers l'éprouvette J, qui est remplie de fragments de verre constamment humectés par une solution alcaline de plomb qui s'écoule de D. Au lieu de l'appareil J, il suffit dans la plupart des cas d'employer un flacon laveur renfermant une solution alcaline de plomb. L'air se dessèche en K sur du chlorure de calcium et passe de là, par un tube en caoutchouc, dans le tube de laiton C de 30 cm. de long, dans lequel est fixée la monture *ab* du tube de platine. Les produits de la combustion se dégagent par un tube

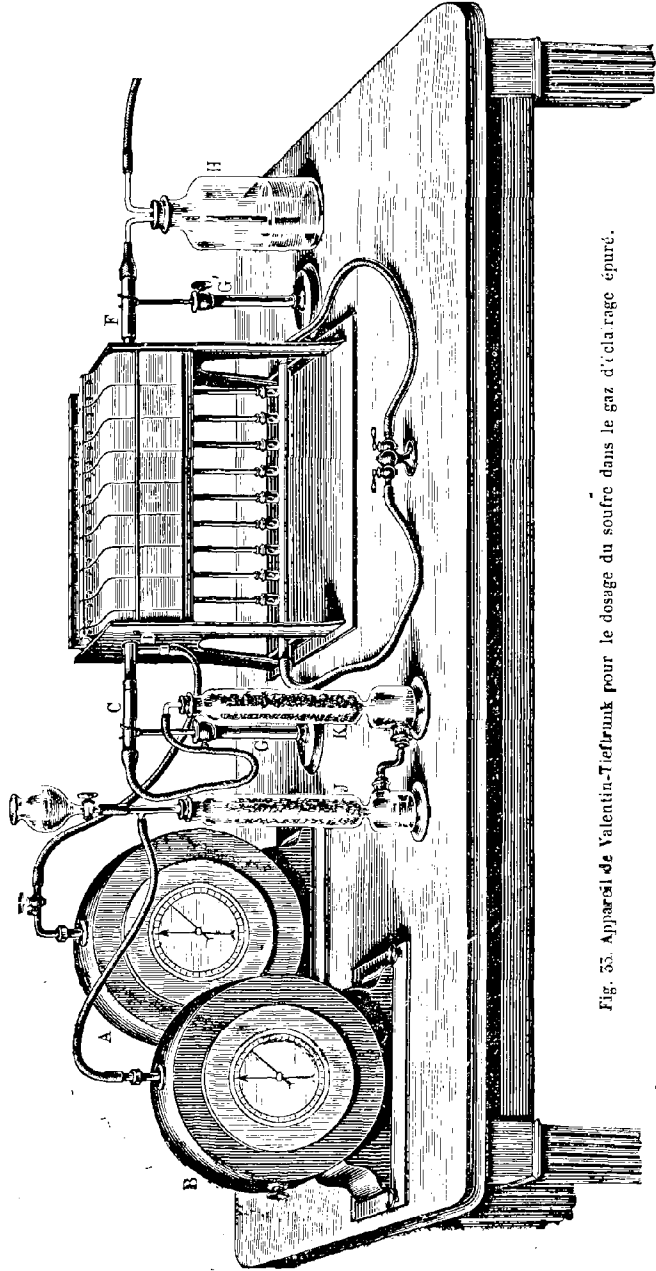


Fig. 55. Appareil de Valentin-Tieftrank pour le dosage du soufre dans le gaz d'ici rage épuré.

de laiton de 50 cm. de long, raccordé avec le tube de platine par un ajutage également en laiton, qui y est solidement soudé, et arrivent dans le flacon laveur H et de là vont à une pompe à air et à eau. Le flacon laveur H renferme de l'eau distillée; lorsque la combustion est bien conduite, il ne doit s'y trouver ni acide sulfureux, ni acide sulfurique. L'appareil étant ainsi disposé et le robinet d'arrivée du gaz d'éclairage étant fermé, on met l'aspirateur en activité et on règle l'afflux de l'eau de façon à faire passer 150 litres d'air par heure à travers le compteur B. On chauffe ensuite le tube de platine (la partie *cd* moins fortement que le reste), et on fait arriver le gaz d'éclairage avec une vitesse de 16 litres à l'heure. Après la combustion de 50 litres, on laisse refroidir; on verse le carbonate de sodium dans un gobelet de verre; on acidule avec l'acide chlorhydrique, on étend à 500 C. C.; on chauffe à l'ébullition et on précipite l'acide

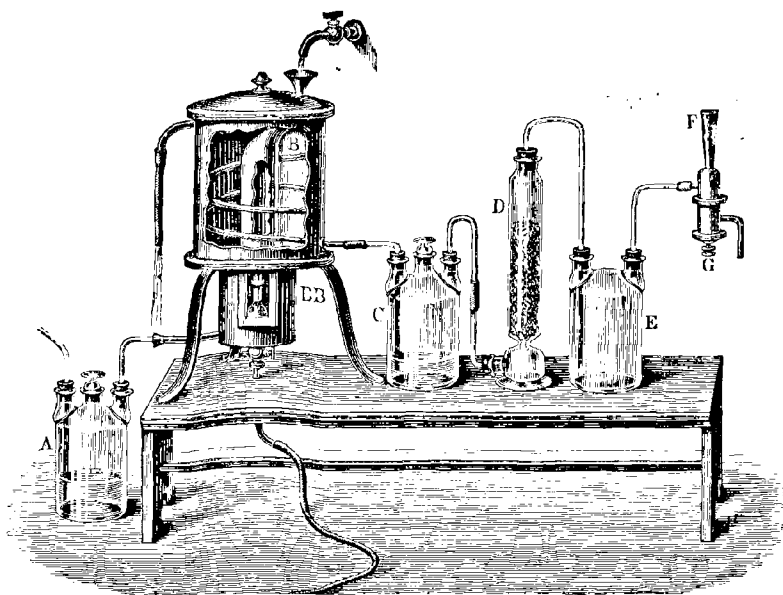


Fig. 54. Appareil d'Evans pour le dosage du soufre dans le gaz d'éclairage.

sulfurique par un léger excès de chlorure de baryum dissous dans 300 C. C. d'eau et également porté à l'ébullition. Dans ces conditions, le sulfate de baryum se précipite sans sels de potassium et en grains cristallins assez gros pour que l'on puisse se servir de la pompe à air pour la filtration sans avoir à craindre des pertes. On trouve par ce procédé, dans le gaz bien épuré de Berlin, 20 à 55 gr. de soufre dans 100 mètres cubes.

Procédé d'Evans. — L'air nécessaire à la combustion du gaz est aspiré, pour l'élimination de l'hydrogène sulfuré, à travers le flacon A, qui est rempli de potasse (fig. 54), et est introduit dans le vase BB. Celui-ci renferme un brûleur de Bunsen, alimenté par le gaz à analyser mesuré par un compteur; il est en outre muni d'une coulisse en verre qui permet d'allumer le bec lorsque l'ap-

pareil a été disposé pour l'expérience. Les produits de la combustion pénètrent dans un tube condensateur de 50 mm. de diamètre à sa partie inférieure, rétréci fortement à la partie supérieure et redescendant en spirale vers le bas. Ce tube se trouve dans une boîte R. On y fait couler de l'eau froide, qui y pénètre à l'aide d'un tube plongeant jusqu'au fond et s'écoule à la partie supérieure. Le tube de condensation débouche dans le flacon laveur C. Ce flacon est rempli jusqu'à une hauteur de 25 mm. avec de l'ammoniaque liquide concentrée, qui sert à l'absorption de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique. Les combinaisons ammoniacales entraînées sont retenues dans l'éprouvette D remplie de fragments de verre humides et dans le flacon vide E. Ce dernier est relié à l'aide d'un tube avec l'aspirateur F, muni d'un clapet à vis pour le réglage. Après

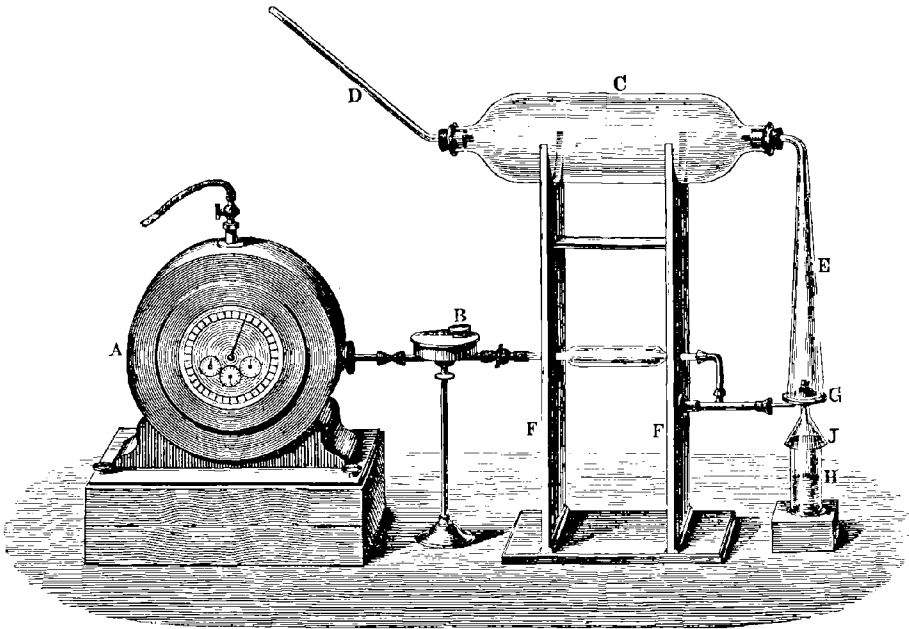


Fig. 55. Appareil de Letheby pour le dosage du soufre dans le gaz d'éclairage.

la combustion de 5 à 5 m. c. de gaz, on vide dans un ballon jaugé le contenu des récipients C, D et E, et on remplit jusqu'au trait de jauge. On introduit une quantité mesurée, environ $\frac{1}{4}$ du liquide, dans un gobelet de verre, on ajoute, jusqu'à réaction fortement acide, un mélange de 1 partie d'acide chlorhydrique avec 2 parties d'acide azotique et on évapore presque jusqu'à siccité; on chasse, par une nouvelle addition d'acide chlorhydrique, l'acide azotique qui reste et l'on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

*Méthode de Letheby*¹. — Le gaz mesuré dans le compteur A (fig. 55) est brûlé dans le bec de Leslie G, après avoir traversé le régulateur B, qui est des-

¹ *Letheby*, Chem. News 1863, N° 167, p. 73.

tiné à maintenir la pression et la consommation du gaz constantes pendant l'essai. Au-dessous du brûleur se trouve un vase à précipité contenant environ 60 gr. d'ammoniaque à 0,88 de densité; il est recouvert d'un entonnoir de 75 mm. de diamètre, dont l'extrémité arrive dans un petit tube en étain de 90 mm. de long et qui pénètre de 12 mm. dans le bec de gaz. Par suite du courant occasionné par la flamme, des vapeurs ammoniacales s'élèvent et les produits de la combustion du soufre sont transformés en sulfite ou sulfate d'ammonium. Immédiatement après l'inflammation du gaz, on dispose au-dessus de la flamme le tube en trompette E; ce tube a 550 mm. de longueur et 112 mm. de diamètre. A sa partie supérieure, il se termine par une tubulure latérale de 50 mm. de longueur, qui conduit dans le récipient en verre C. Le sulfate et le sulfite d'ammonium formés ainsi qu'une partie de la vapeur d'eau se condensent dans ce récipient sous l'influence de l'air extérieur. Les autres produits de la combustion se dégagent dans une cheminée ou dans l'air extérieur par le tube D d'un diamètre de 22 mm. On règle la flamme de telle sorte que les extrémités supérieures des petites flammes qui la composent paraissent jaunes, ce qui est indispensable pour obtenir la température nécessaire à l'oxydation complète du soufre. En général ce résultat est atteint par une consommation d'environ 50 litres de gaz par heure. Dans ce cas, il ne se produit pas non plus dans le tube conique de dépôt de noir de fumée, ce qu'il faut éviter. Après avoir brûlé 6 à 700 litres de gaz, on interrompt l'expérience; on vide après refroidissement le contenu de E et de C dans un ballon jaugé et on procède ensuite exactement comme dans la méthode d'*Evans*.

Ammoniacque. — Le gaz purifié n'en renferme que de très petites quantités; il faut par conséquent employer de l'acide très étendu, de l'acide sulfurique $\frac{1}{20}$ normal. Pour le gaz bien purifié des usines à gaz de Berlin, dont la teneur en ammoniaque ne dépasse que rarement 0,5 gr. dans 100 m. c., 2 C. C. de cet acide suffisent; on les introduit dans une éprouvette en verre de 25 cm. de hauteur et de 2 cm. de diamètre. On fait passer dans l'éprouvette 100 litres de gaz avec une vitesse de 15 à 25 litres par heure et on les mesure directement dans un compteur. Celui-ci est muni d'un robinet qui se ferme automatiquement après le passage de 100 litres de gaz. On vide ensuite le contenu de l'éprouvette dans un petit vase à précipité; on chauffe à l'ébullition pour chasser l'acide carbonique; on colore après refroidissement avec quelques gouttes d'acide rosolique et l'on titre ensuite l'acide en excès. 1 C. C. d'acide sulfurique $\frac{1}{20}$ normal équivaut à 0,85 gr. d'ammoniaque calculé pour 100 m. c. de gaz. Il suffit souvent, lorsqu'on veut connaître les limites de la teneur en ammoniaque, de faire passer le gaz par 100 litres dans une quantité mesurée d'acide coloré par l'acide rosolique, jusqu'à ce que la coloration rose se produise.

Acide carbonique. — On le détermine à l'aide de l'appareil de *Rüdorff*, dont le maniement a été décrit page 87; naturellement il n'est plus besoin dans ce cas de faire passer préalablement le gaz dans une solution d'acétate de plomb.

L'appareil de *Oechelhäuser* est aussi d'un emploi fréquent, mais il ne donne pas des résultats aussi exacts que celui de *Rüdorff*. Il se compose (fig. 36) de deux récipients en forme de poire et communiquant entre eux. Le récipient

supérieur porte deux tubulures, dans l'une desquelles s'adapte un thermomètre dont la boule pénètre dans le récipient, tandis que l'autre est munie d'un robinet percé d'un seul trou et se prolonge en un tube dans lequel s'adapte l'extrémité conique d'un manomètre à mercure. Le récipient inférieur communique avec le premier à l'aide d'un col étroit percé d'un canal, qui peut se fermer à l'aide d'un bouchon. L'appareil est rempli jusqu'à l'étranglement avec une solution de 16 gr. environ d'hydroxyde de potassium dans de l'eau. On doit agiter cette solution avec le gaz d'éclairage à plusieurs reprises avant de s'en servir, afin d'annuler son pouvoir absorbant pour les autres éléments du gaz. En commençant l'essai, on enlève le bouchon du milieu, on retire le manomètre et on laisse passer rapidement à travers le robinet latéral environ 5 litres de gaz, on remet le bouchon en place et on ferme le robinet. Pour égaliser la pression, on fait tourner le robinet, et après avoir lu la température, on opère l'absorption. On saisit l'appareil avec un épais chiffon de laine pour éviter autant que possible une élévation de température et on le renverse de façon à mouiller les parois du récipient supérieur avec la lessive de potasse. Après quelques minutes, on remet le manomètre en place et on le fait

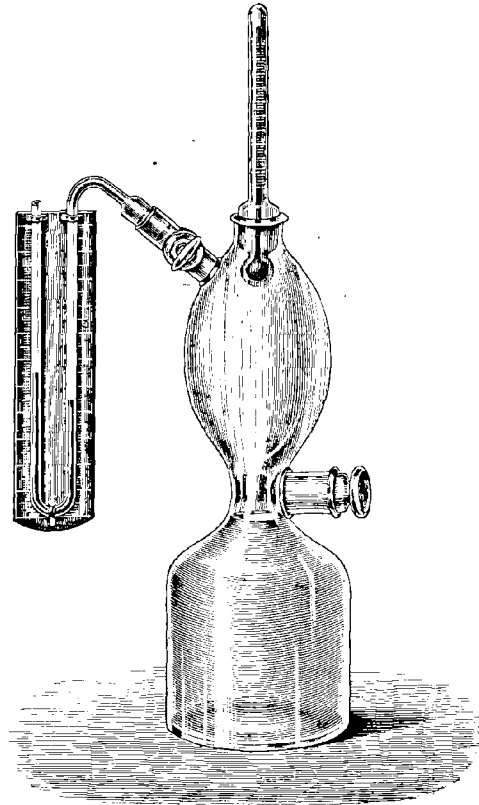


Fig. 56. Appareil de Oechelhauser pour le dosage, de l'acide carbonique dans le gaz d'éclairage.

communiquer avec l'intérieur de l'appareil en tournant le robinet. L'échelle du manomètre est divisée de telle sorte que l'on puisse immédiatement y faire la lecture de la proportion centésimale d'acide carbonique. Si la température a augmenté, il faut ajouter pour chaque degré thermométrique $\frac{1}{5}$ pour 100 au résultat trouvé.

Valeur éclairante. — On est renseigné sur ce point en déterminant le *pouvoir éclairant* d'une quantité déterminée de gaz. On choisit pour unité de comparaison une flamme normale aussi constante que possible. Les *photomètres* servent à ces déterminations. Ils reposent sur ce principe, que le pouvoir éclairant ou l'intensité de la lumière est inversement proportionnel au carré de la distance de l'objet éclairé à la source lumineuse.

Photomètre de Bunsen. — Ce photomètre donne les résultats les plus certains. Un écran de papier *d* (fig. 57 et 58), portant en son milieu une tache grasse *b* et mobile sur une tringle horizontale *aa*, est éclairé sur l'une de ses faces par la flamme *n* du gaz que l'on essaye, sur l'autre par la flamme normale *m*. Pour faciliter l'observation simultanée des deux faces de l'écran, celui-ci se trouve disposé entre deux miroirs qui forment ensemble un angle d'environ 120° . La flamme qui sert d'unité de lumière est placée ou bien à une distance invariable de l'écran

Fig. 57. Photomètre de Bunsen.

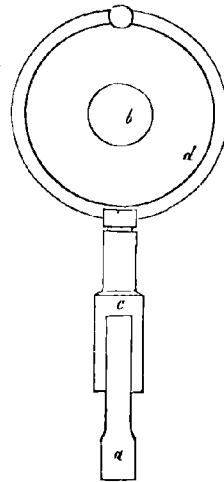
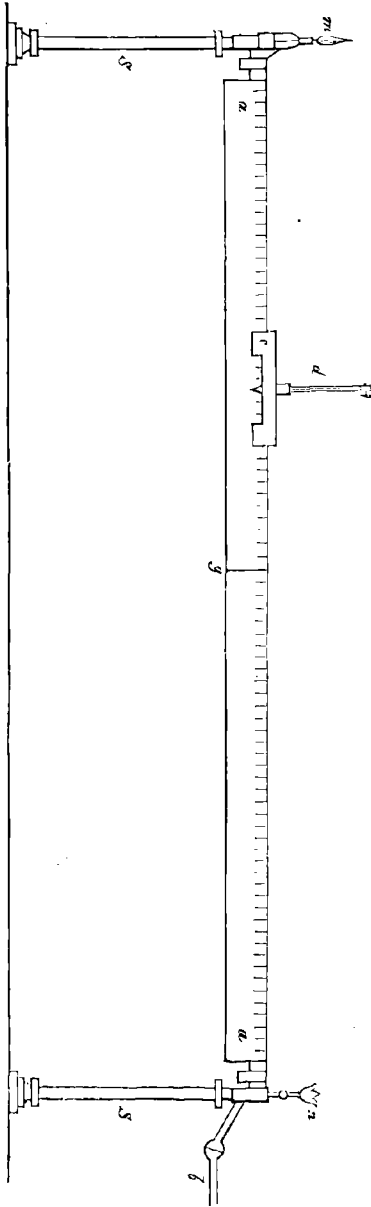


Fig. 58. Écran du photomètre de Bunsen.

et se déplace en même temps que lui, ou bien on lui donne une place fixe à l'une des extrémités de la tringle photométrique et l'écran seul est mobile. La flamme du gaz est disposée à une place fixe à l'autre extrémité de la tringle photométrique. Cette tringle, qui a de $2^m,5$ à 3 mètres de long, est divisée en *intensités lumineuses*, pour plus de commodité dans la lecture. Ainsi, si l'écran est également éclairé sur ses deux faces et si *p* désigne le pouvoir éclairant de la flamme du gaz, *x* son éloignement de l'écran et *h* la distance fixe de la flamme normale à l'écran, on aura :

$$p : 1 = x^2 : h^2 \text{ d'où } x = h\sqrt{p}.$$

Si au contraire la flamme normale est fixe à l'une des extrémités de la tringle, l étant la longueur de la tringle, x la distance de la flamme normale à l'écran, on aura :

$$l : 1 = (p - x)^2 : x^2 \text{ d'où } x = \frac{l}{\sqrt{p+1}}.$$

On obtient la distance des divisions de l'échelle correspondant aux intensités lumineuses en posant $p = 1, 2, 3$, etc.

L'écran de papier¹ doit être confectionné avec un soin particulier. On le fait avec du papier aussi égal que possible sur ses deux faces, assez lisse, d'un blanc pur et légèrement collé, sans trop d'éclat et dont l'épaisseur ne dépasse pas celle du fort papier à écrire. On y fait une tache de 16 à 18 mm. de diamètre en trempant un cachet dans du blanc de baleine, ou dans de la stéarine, et en l'imprimant sur le milieu de la feuille de papier. Après refroidissement, on enlève avec un couteau à papier l'excès de matière grasse et on chauffe encore légèrement le papier pour obtenir une transparence uniforme. La tache obtenue de cette manière est parfaitement égale sur ses deux faces et ses bords sont nettement accentués. Comme les taches faiblement transparentes permettent des observations plus précises et fatiguent moins les yeux, il est bon, dans la plupart des cas, d'enlever encore au papier une partie de la matière grasse, en le plaçant entre des feuilles de papier buvard et en posant dessus une plaque de fer légèrement chauffée. Le papier ainsi préparé est étendu dans un cadre mobile sur la tringle photométrique et disposé de telle sorte que le milieu de l'écran et le milieu des deux flammes à comparer soient sur une même ligne horizontale.

[L'écran proposé récemment par *A. Töpfer*² rendrait l'observation beaucoup plus facile et plus précise; pour l'obtenir, on met entre deux feuilles de papier parcheminé aussi mince et aussi homogène que possible un morceau de papier blanc, percé dans son milieu d'une ouverture circulaire, et on place le tout entre deux plaques de verre ou on le tend sur un cadre.]

Lorsque l'écran est éclairé sur ses deux faces, il peut occuper deux positions pour lesquelles la tache disparaît sur l'une de ses faces et apparaît foncée sur l'autre face sur un fond lumineux. Entre ces deux positions, il y en a une où la tache paraît également foncée sur un fond lumineux. C'est cette position qui convient pour l'observation de l'intensité lumineuse, parce qu'il est évident que dans ce cas l'écran est éclairé sur ses deux faces avec la même intensité.

Flamme normale. — Toutes les sources de lumière employées comme flammes normales ne sont jamais parfaitement constantes, mais plus ou moins soumises à des variations. Dans la plupart des cas, on se sert de bougies pour la production des flammes normales, tandis qu'à Paris, on emploie dans ce but une lampe Carcel d'une forme déterminée, alimentée par de l'huile de colza³. En Allemagne,

¹ *Rüdorff*, Journal f. Gasbeleuchtung, 1869, p. 291.

² *Wagner*, Jahresbericht der chemischen Technologie, 1883, p. 913.

³ Voyez plus loin, p. 104.

les prescriptions relatives aux bougies à employer sont très variables et souvent très défectueuses. Dans ces dernières années, le comité des ingénieurs du gaz et de l'eau a cherché à établir une entente sur ce point et a admis l'emploi d'une bougie de paraffine que l'on décrira plus loin.

Les bougies doivent être formées d'une matière aussi uniforme que possible dans sa composition et remplir, relativement à leur poids, à leur diamètre, aux propriétés de la mèche et à la consommation, des conditions exactement déterminées. L'uniformité dans la composition de la matière employée pour la fabrication des bougies se contrôle facilement par la détermination du point de fusion ou plutôt du point de solidification, d'après les indications de *Rüdorff*¹. On introduit dans un petit ballon de 150 à 200 C. C. de capacité autant de substance de la bougie qu'il en faut pour le remplir aux $\frac{2}{3}$ et l'on détermine la fusion en le plongeant dans de l'eau chauffée à 60° ou 80°.

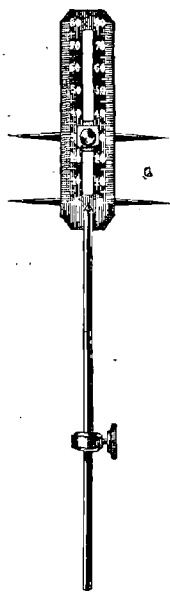


Fig. 39. Échelle pour mesurer la hauteur des flammes.

Lorsque la substance est fondue, on retire le ballon de l'eau, on y plonge un thermomètre sensible et, en agitant continuellement, on observe l'abaissement de la température. La température à laquelle le thermomètre s'arrête pendant quelque temps est notée comme température de solidification. La consommation des bougies brûlant librement doit être constante et d'une quantité déterminée pendant un certain temps, 1 heure par exemple. On la détermine simplement en pesant la bougie avant et après sa combustion. Mais cette condition est rarement réalisée ; il se produit des variations allant jusqu'à 12 p. 100. Il serait toutefois inexact de faire, d'après cette donnée, une correction du pouvoir éclairant de la flamme du gaz, parce que l'on ne connaît pas de relation déterminée entre la consommation et le pouvoir éclairant de la flamme des bougies.

Toutes les bougies ne développent pas en brûlant librement un pouvoir éclairant constant. Une constance suffisante n'a lieu que pour une hauteur de flamme déterminée. Pour mesurer commodément la hauteur de la flamme, sans être obligé d'en approcher, le porte-bougie supporte une échelle mobile verticalement, munie de deux pointes métalliques fixées à la distance voulue l'une de l'autre (fig. 39). La pointe inférieure est placée de telle sorte qu'elle s'arrête exactement au bord inférieur de la flamme.

Le point est déterminé par l'endroit où commence la partie bleue de la flamme, au bas de la mèche, et touche à cette dernière. On le reconnaît facilement au noircissement de la mèche en cet endroit. Dès que la pointe de la flamme vient toucher la pointe métallique supérieure ou arrive dans le même plan horizontal, on commence les essais. *Rüdorff* donne à la flamme la longueur voulue en coupant la mèche en pleine combustion, de telle sorte que la flamme ait d'abord une hauteur un peu moindre, puis il attend qu'elle ait atteint la hauteur exigée.

¹ *Rüdorff*, Journal f. Gasbeleuchtung, 1869, p. 581.

Il faut faire attention que la mèche soit toujours verticale au milieu de la bougie.

A Londres et à Berlin, on emploie pour les déterminations officielles une bougie de blanc de baleine dont 6 font une livre. Elle doit consommer 120 grains anglais = 7,78 gr. par heure. Son diamètre est de 20 mm. à la partie supérieure et de 21 mm. à la partie inférieure; la mèche est tressée à 3 brins et se compose d'environ 51 fils de coton; le point de solidification est fixé entre 44°,4 et 44°,5. La hauteur de la flamme pendant les essais est égale à 1,75 pouce anglais = 44,5 mm.

La bougie du comité des ingénieurs pour l'eau et le gaz est faite avec de la paraffine dont le point de solidification n'est pas au-dessous de 55°. Elle a un diamètre de 20 mm. et une longueur telle que 6 bougies pèsent 500 gr. La mèche se compose de 24 fils de coton et doit à l'état sec peser 0,668 gr. par mètre. La hauteur de la flamme dans les déterminations doit atteindre 50 mm., toutefois il est bon de ne pas couper la mèche pendant les essais. La détermination doit commencer lorsque la flamme, brûlant tranquillement, a atteint la hauteur de 50 mm. Mais, d'après les essais de *Rüdorff*¹, cette bougie ne donne pas une intensité lumineuse assez constante; les bougies en blanc de baleine et en acide stéarique satisfont seules à cette condition. La cause de ce fait doit sans doute être cherchée dans les propriétés de la mèche mince de la bougie de paraffine, parce que dans ce cas le plus petit défaut d'uniformité est d'une influence bien plus grande que pour une mèche épaisse.

Si l'on compare les flammes normales au point de vue de leur pouvoir éclairant, la lumière de 1000 bougies en blanc de baleine équivaut à celle de 1023 bougies du comité et de 104 lampes Carcel de Paris.

Brûleur. — Le choix du brûleur est de la plus haute importance pour les essais photométriques relatifs au pouvoir éclairant du gaz. En général, on emploie un brûleur d'Argand qui donne le maximum du pouvoir éclairant du gaz à essayer. A Londres, on se sert pour le gaz ordinaire et pour les déterminations officielles, d'un brûleur Argand n° 1 de *Sugg*²; à Paris, d'un brûleur Argand en porcelaine de *Bengel* avec 50 trous. En Allemagne, aucun brûleur n'a été adopté d'une manière générale. A Berlin, on fait usage d'un brûleur Argand ordinaire à panier. La hauteur totale du brûleur (fig. 40) est de 72 mm.; le cylindre de porcelaine a un diamètre extérieur de 25,5 mm., et un diamètre intérieur de 18,5 mm., il a une hauteur de 46 mm. et est muni de 52 trous de 0,8 mm. de diamètre. Le panier supérieur du brûleur a jusqu'à la galerie une hauteur de 22 mm. et porte 40 fentes de 14 mm. de long et de 0,7 mm. de large. Le panier inférieur a 22 mm. de hauteur et porte 50 fentes de 12 mm. de long et de

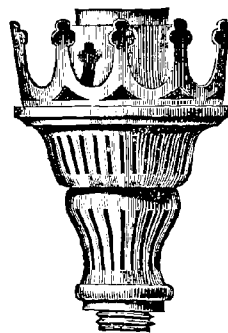


Fig. 40. Brûleur.

¹ Journal f. Gasbeleuchtung, 1869, p. 577.

² Journal of Gas Lighting, 1877, p. 841.

0,5 mm. de large. Le cylindre de verre superposé a une hauteur de 230 mm. et un diamètre extérieur de 48 mm.

La consommation est par heure : pour le brûleur de Londres 142 litres, pour le brûleur de Paris 105 litres, pour le brûleur de Berlin 150 litres. Le gaz est mesuré dans un compteur d'expériences, qui permet, en observant pendant une minute, de lire la consommation par heure.

Les *déterminations photométriques* se font dans une chambre que l'on peut préserver de la lumière du jour et de toute autre lumière étrangère, et dont les murs sont peints en gris mat ou foncé pour éviter les perturbations dues à la réflexion. Avant de commencer l'essai, on s'assure du fonctionnement normal du compteur au point de vue du niveau de l'eau, et de l'étanchéité des conduites; les tubes de caoutchouc doivent être évités à cause de leur propriété absorbante pour les hydrocarbures lourds. On allume ensuite la flamme du gaz et on la laisse brûler pendant quelque temps, jusqu'à ce que le contenu du tuyau de conduite et du compteur soit consommé et que du gaz frais arrive au brûleur. On laisse de même brûler les bougies pendant quelque temps et l'on ne commence les essais que lorsque la flamme a atteint la hauteur voulue.

Photomètre de Lowe. — Ce photomètre est aussi d'un emploi fréquent. Il repose sur ce principe, qu'en général, pour des gaz différents et pour une hauteur de flamme constante, la consommation d'un brûleur à un trou est en rapport inverse et pour une consommation constante la hauteur de la flamme en rapport direct avec le pouvoir éclairant. La constance de consommation du gaz est indiquée par la constance de la pression, une plus petite ou plus grande consommation par une plus petite ou plus grande pression du gaz. Le gaz brûle sous une pression constante (15 mm.) et la hauteur de la flamme est mesurée, ou bien on détermine la pression qui est nécessaire pour l'obtention d'une flamme d'une hauteur déterminée (180 mm.). On se sert pour la mesure de la pression d'un manomètre multiplicateur.

Par le *photorhéomètre de Girond*, on détermine directement la consommation d'une flamme de 105 mm. de hauteur d'un brûleur à un trou de 1 mm. de diamètre.

*Erdmann*¹ juge la qualité du gaz, à l'aide de son *essayeur du gaz*, d'après la quantité d'air nécessaire pour rendre *non lumineuse* une flamme éclairante de gaz. On ne peut prétendre, à l'aide de ces trois derniers appareils, arriver à une grande exactitude.

Méthode suivie à Paris pour l'essai du pouvoir éclairant et de la bonne épuración du gaz. — C'est au moyen des appareils photométriques imaginés par *Dumas* et *Regnault*, que le pouvoir éclairant du gaz fourni par les usines de la Compagnie parisienne est vérifié chaque soir par les essayeurs du service municipal. Voici, d'après *F. Leblanc*², comment on procède à l'aide de ces appareils. La Compagnie doit livrer un gaz tel que, brûlé dans un bec d'*Argand*, système *Bengel*, sous la pression de 2 ou 3 mm. d'eau, il n'exige que 25 ou 27 litres $\frac{1}{2}$ de gaz au maximum, pour posséder un pouvoir éclairant équivalent à

¹ Voyez BOLLEY, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^e édition française, p. 756.

² *Bulletin de la Société d'encouragement*, 3^e série, t. V, p. 208.

celui de la flamme d'une lampe Carcel de dimensions réglementaires, et brûlant pendant le même temps 10 gr. d'huile de colza épurée (= 42 gr. d'huile à l'heure); au-dessus de cette limite de 27 litres $\frac{1}{2}$, il y a défaut de pouvoir éclairant. Les deux flammes G et K (fig. 41 et 42), celle du gaz et celle de la lampe, sont fixées dans une position convenable, à la même distance du photomètre, de telle sorte que leurs pouvoirs éclairants étant maintenus égaux, en modifiant seulement la consommation du gaz, il n'y a en définitive que deux éléments à déterminer à la fin de l'expérience : le nombre de grammes d'huile brûlés et le nombre de litres de gaz consommés pendant le même temps. Ces deux quantités représentent aussi des nombres équivalents eu égard au pouvoir éclairant des deux flammes.

On se sert pour l'expérience d'un photomètre de *Foucault Vc*, à plaque de verre amidonnée, auquel est ajouté un tube noirci T, qui permet d'observer dans le sens de l'axe de l'instrument. Le gaz à essayer, avant de se rendre au bec K,

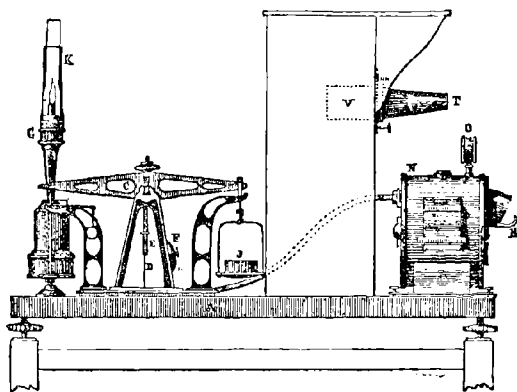


Fig. 41.
Appareil pour l'essai du pouvoir éclairant du gaz à Paris.

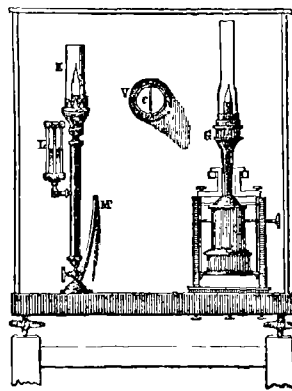


Fig. 42.. Bec de gaz
et lampe de l'appareil ci-contre.

auquel il arrive par le tuyau M, passe par un compteur N (fig. 41 et 44), indiquant la consommation dans un temps donné à $\frac{1}{30}$ de litre près. Entre le compteur d'une part et le bec de gaz et la lampe d'autre part se trouve une cloison, vers la partie supérieure de laquelle est enchâssé le photomètre. L'essayeur étant placé du côté du compteur, a l'œil au photomètre pour conserver à la flamme du gaz un pouvoir éclairant égal à la flamme type de la lampe Carcel, et dans ce but il modifie la dépense du gaz à l'aide d'un robinet particulier dont est muni le compteur. L'axe de ce dernier porte deux aiguilles, l'une pouvant être rendue fixe ou mobile à volonté, l'autre étant constamment en mouvement lorsque le gaz passe dans le compteur; un système de levier que l'on pousse permet de faire partager, à un moment donné, à l'aiguille fixe le mouvement de rotation de l'arbre du compteur, et détermine simultanément le départ des aiguilles des minutes et des secondes d'un petit chronomètre O, fixé au-dessus du compteur à gaz. Un bâti en fonte A, placé dans la chambre noire, derrière la cloison où est enchâssée la plaque c (et où séjourne l'observateur dans l'obscurité), sup-

porte à la fois le compueur à gaz et le bec de gaz R (fig. 41 et 44) et une balance particulière, dont l'un des plateaux reçoit la lampe Carcel A et l'autre la tare J. Cette balance, construite par *Deleuil*, est représentée dans les figures 41 et 43; elle indique à un centigramme près le moment où la lampe a consommé une quantité déterminée d'huile dans un temps accusé par le chronomètre. Lorsque la lampe allumée a été équilibrée par sa tare placée dans le plateau opposé, une petite quantité d'huile venant à être brûlée, l'équilibre est rompu; un marteau automatique E (fig. 45), que porte l'aiguille D de la balance, tombe alors sur un timbre F, et indique que l'expérience doit immédiatement commencer. L'essayeur, placé devant le photomètre et le compueur, met aussitôt en mouvement, en poussant le levier, l'aiguille indicatrice du compueur à gaz et du même coup les aiguilles du chronomètre, lesquelles étaient à zéro. Il relève alors le marteau et place du côté de la lampe G un poids de 10 gr. Lorsque 10 gr.

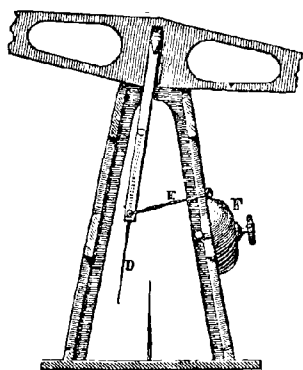


Fig. 45. Aiguille, marteau et timbre de la balance de Deleuil.

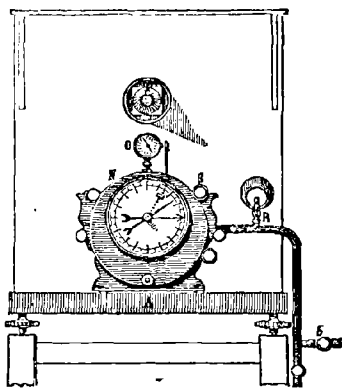


Fig. 44. Compueur à gaz.

d'huile sont consommés, l'aiguille D de la balance s'incline, le marteau tombe sur le timbre E et avertit que l'expérience est terminée. L'essayeur tire alors le levier en avant et arrête simultanément le mouvement de l'aiguille du compueur à gaz et des aiguilles du chronomètre. Le chemin parcouru par l'aiguille du compueur indique en litres et fractions la consommation pendant le temps accusé par le chronomètre, ce qui permet aussi de reconnaître si la combustion de l'huile s'est effectuée dans les conditions réglementaires. R est un bec-bougie à gaz qui sert à éclairer le cadran au moment de la lecture (le gaz brûlé dans ce bec ne passe pas par le compueur); b est le tuyau amenant le gaz dans le compueur, et L un manomètre indiquant la pression du gaz.

Il est bien entendu que l'essayeur, placé dans la chambre noire, applique de temps en temps l'œil au photomètre et maintient identique le pouvoir éclairant des deux flammes. Il a pour cela, à sa portée, la tête ronde du robinet d'admission du gaz dans le compueur, robinet d'une disposition particulière et dont la sensibilité est telle qu'elle permet de faire varier le débit du gaz de très faibles quantités en plus ou en moins, afin de rendre le pouvoir éclairant de la

flamme K égal à celui de la flamme G de la lampe. Celle-ci reste invariable pendant tout le temps de l'essai, lorsque la carcel a été bien réglée préalablement.

Le gaz fourni par la Compagnie parisienne doit être à l'épreuve de l'acétate de plomb, c'est-à-dire qu'il doit être *exempt d'acide sulfhydrique* ou de *sulfure d'ammonium*. Pour vérifier s'il en est ainsi, on fait arriver le gaz dans une cloche en verre par les trous circulaires d'un bec de *Bengel* (fig. 45), en le faisant écouler avec un débit de 100 litres à l'heure environ et sous une pression de quelques millimètres d'eau, que l'on observe au moyen d'un manomètre. Le gaz s'échappe hors la chambre d'observation par un tube de caoutchouc adapté sur la douille dont la cloche est munie à sa partie supérieure. Une bande de papier d'acétate de plomb, suspendue à une pince dans l'atmosphère de la cloche, doit rester entièrement blanche pendant un quart d'heure de passage du gaz. On rend l'épreuve plus sensible en faisant plonger la cloche dans une couche d'eau, qui communique au gaz un certain degré d'humidité.

A Paris, le traité n'oblige pas, comme cela a lieu à Londres, à doser le soufre qui serait, par exemple, à l'état de sulfure de carbone et n'agirait pas sur le papier à l'acétate de plomb. Les houilles employées par la Compagnie parisienne renferment beaucoup moins de pyrite que celles dont on se sert en Angleterre. Le sulfure de carbone, mieux condensé par l'épuration physique d'abord, finit par rester en grande partie dans les caisses à épuration à l'état de sulfoeyanure d'ammonium, ce qui favorise l'état légèrement ammoniacal qui est toléré pour le gaz. (Plusieurs dosages de l'ammoniaque effectués par *Leblanc* sur le gaz de Paris ne lui ont pas donné plus 0,0001 gramme par litre, quantité qui doit se trouver encore abaissée par l'emploi du condensateur de *Pelouze et Audouin*, qui fournit un goudron très ammoniacal.)

Détermination du poids spécifique. — Elle ne donne que des indications générales sur la qualité du gaz. Le poids spécifique sera d'autant plus considérable que le gaz renfermera plus d'hydrocarbures lourds. Toutefois il peut aussi être élevé par une teneur plus grande en acide carbonique et en oxyde de carbone.

La détermination du poids spécifique s'effectue le plus commodément à l'aide de l'appareil indiqué par *Bunsen* et modifié par *Schilling*. Il est basé sur ce principe, que les poids spécifiques s et s_1 de deux gaz qui s'échappent à travers

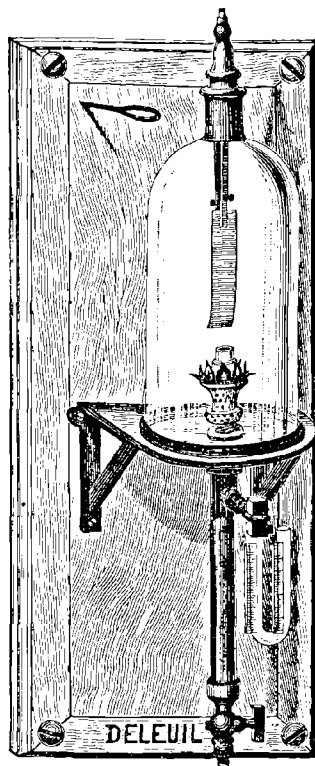


Fig. 45. Cloche pour la vérification de l'épuration du gaz d'éclairage à Paris.

un orifice étroit pratiqué dans une paroi mince sont proportionnels aux carrés de la durée d'écoulement du gaz t et t_1 ; par conséquent :

$$\frac{s_1}{s} = \frac{t_1^2}{t^2}.$$

Si s , le poids spécifique de l'air, égale 1, on a :

$$s_1 = \frac{t_1^2}{t^2}.$$

Dans le cylindre B rempli d'eau (fig. 46) est placé le cylindre A, qui a 40 mm. de diamètre et 450 mm. de hauteur et porte deux marques C et C'. A est ouvert à sa partie inférieure et fermé à sa partie supérieure par un couvercle en laiton. Celui-ci porte un thermomètre, le tube d'écoulement du gaz b et le tube d'arrivée a . Le cylindre A peut, à l'aide du robinet à 3 voies du tube d'écoulement, être fermé, ou mis en communication directe avec l'air extérieur, ou bien avec l'orifice d'écoulement qui se trouve à la partie supérieure de b . Ce dernier est pratiqué dans une lame de platine, percée au moyen d'une aiguille fine et battue ensuite avec le marteau. Le thermomètre sert à observer si la température est restée constante pendant l'expérience.

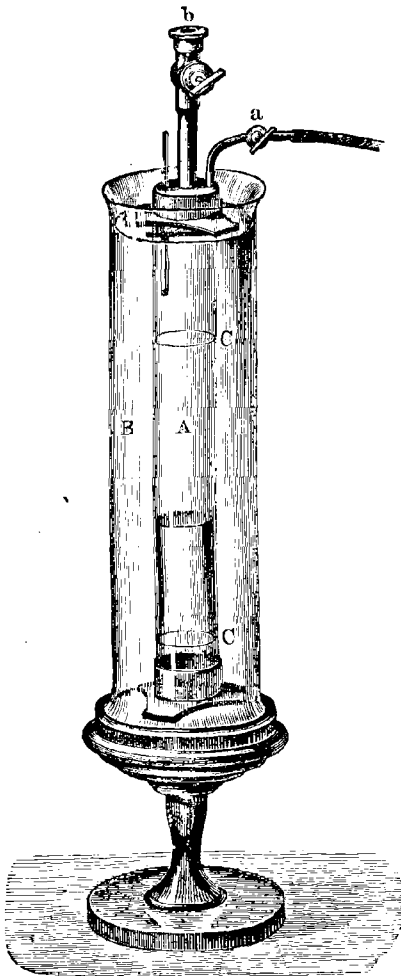


Fig. 46. Appareil de Schilling pour la détermination du poids spécifique du gaz d'éclairage.

Pour faire un essai, après avoir mis le robinet de b dans la position qui convient et fermé le robinet a , on remplit le cylindre d'air en le soulevant et on le ferme ensuite à l'aide du robinet b . On le plonge de nouveau dans le récipient B et on le pose verticalement sur le fond de celui-ci, résultat facile à obtenir à l'aide du couvercle en laiton et de la forme de la partie inférieure de A. Cette opération introduit un peu d'eau dans le cylindre A, mais elle ne monte pas toutefois jusqu'à la marque C. On établit maintenant, à l'aide du robinet à 3 voies, la communication du cylindre avec l'orifice d'écoulement et l'on observe à l'aide d'une montre à secondes combien l'eau met de temps à monter de la marque C à la marque C'. On remplit

ensuite par a le cylindre plusieurs fois de gaz pour chasser complètement l'air et l'on fait la même observation que pour l'air. Si par exemple la durée de l'écoulement pour l'air a été de 260 secondes et de 200 secondes pour le gaz d'éclairage, le poids spécifique du gaz est

$$s_1 = \frac{200^2}{260^2} = \frac{40000}{67600} = 0,591.$$

Eau du gaz¹. — Ordinairement on se contente d'en déterminer le *poids spécifique* à l'aide d'un aréomètre *Baumé*; de temps en temps on détermine aussi la teneur en ammoniacque par distillation avec de la chaux ou de la magnésie. On détermine aussi quelquefois combien il se dégage d'ammoniacque par simple distillation sans chaux ni magnésie, afin de calculer ensuite l'addition de chaux qu'il faudra faire lorsque l'on traitera l'eau pour sels ammoniacaux.

Coke. — On y détermine de temps en temps la *teneur en soufre* pour savoir quelle proportion du soufre contenu dans la houille est passée dans les produits de la distillation; on emploie à cet effet soit la méthode d'*Echka*, soit celle de *Sauer*².

Ce dernier introduit la substance contenue dans une nacelle en porcelaine dans un tube à combustion vide, il chauffe au rouge au milieu d'un courant d'oxygène pur et dirige les produits de la combustion dans un récipient rempli d'acide chlorhydrique bromé. Après combustion complète, on lave avec de l'eau le tube à combustion, qui contient parfois encore de petites quantités d'anhydride sulfurique, et l'on réunit l'eau de lavage au contenu du récipient. La totalité des liqueurs est débarrassée par évaporation de la plus grande partie du brome et de l'acide chlorhydrique. On l'emploie ensuite pour le dosage de l'acide sulfurique.

¹ Voyez aussi Chapitre VIII, 7.

² FRESSENIUS, *Analyse quantitative*, 4^e édition française, p. 645.

CHAPITRE VI

HYDROCARBURES SOLIDES ET LIQUIDES DU RÈGNE MINÉRAL.

1. PARAFFINE ET HUILES MINÉRALES (HUILE SOLAIRE, PHOTOGÈNE, ETC.).

Généralités. Matières premières. — Dans le traitement des charbons et des schistes bitumineux, du boghead, etc., pour l'obtention des huiles minérales et de la paraffine par distillation sèche et distillation fractionnée ultérieure ou cristallisation du goudron obtenu, on ne soumet que de temps en temps la matière première (*charbons et schistes bitumineux, boghead*) à un essai rigoureux. On fait cet essai surtout lorsque, dans l'exploitation du gisement, de nouvelles galeries sont ouvertes, et naturellement aussi dans tous les cas où, à la suite de sondages nouveaux, on doit constater la manière dont les matières extraites par le sondage se comportent à la distillation. Un contrôle continu des matières à distiller est inutile dans cette branche d'industrie, par la raison que le fabricant est en général le propriétaire de la mine qu'il exploite, de sorte qu'il a dans une surveillance soigneuse de l'exploitation de sa mine une garantie suffisante pour une certaine uniformité dans la qualité de ses produits.

Matières premières accessoires. — Parmi les autres matières employées dans la fabrication, on essaye de temps en temps la *poudre décolorante* (noir ou résidu de la préparation du prussiate jaune et noir d'os) au point de vue de sa teneur en eau et aussi de son pouvoir décolorant sur la paraffine encore colorée, l'*acide sulfurique* pour sa teneur en acide sulfurique, la *soude caustique* pour sa teneur en soude. La *stéarine* et le *pétrole*, que l'on mélange quelquefois à la paraffine et à l'huile solaire, sont soumis de temps en temps à des essais au point de vue de leur point de fusion ou de leur point d'inflammation.

Fabrication. — Le *goudron* obtenu par la distillation sèche doit, par contre, être soumis à un essai régulier au point de vue de son poids spécifique et de son point de fusion. Ce n'est que lorsque l'on opère avec des matériaux inconnus que l'on soumet encore le goudron obtenu à un essai par distillation, afin de connaître par fractionnement les proportions relatives de l'huile et de la paraffine brutes. Les *huiles* qui passent à la distillation et le résidu, qui sera traité ultérieurement pour *paraffine*, sont aussi l'objet d'essais constants; on essaye les premières au

point de vue de leur point de solidification, de leur poids spécifique et de leur teneur en créosote; le résidu également au point de vue de son point de solidification (rarement de son point de fusion) et ensuite au point de vue de sa structure, de sa dureté, de sa couleur, etc. Dans les fabriques, on ne fait guère d'autres essais, à moins que l'on ne veuille s'assurer du pouvoir éclairant ou de l'inflammabilité des huiles. Pour ce qui concerne ces essais, nous renvoyons au chapitre Pétrole.

Produit. — On essaye la *paraffine* surtout au point de vue de son point de fusion, les *huiles* au point de vue de leur poids spécifique, du contrôle de l'épuration, du point de solidification et de l'inflammabilité; le *résidu charbonneux* est quelquefois essayé en vue de sa teneur en cendres et en sels solubles.

Matières premières. Charbons bitumineux. — *Teneur en eau.* — On ne la détermine dans la fabrication du goudron que de temps en temps et approximativement. Il s'agit de constater que la matière n'a pas retenu trop d'humidité de la mine, et aussi qu'elle n'est pas trop sèche (elle ne doit pas contenir moins de 40 p. 100 d'eau), car dans le premier cas, lors de la distillation sèche, elle consommera inutilement beaucoup de chaleur, dans le second le rendement en goudron sera notablement diminué; la pratique apprend du reste à juger de la teneur en eau des charbons d'une manière suffisamment rigoureuse par le simple aspect et le toucher.

La détermination de l'eau se fait d'une manière plus exacte en desséchant une quantité pesée dans une étuve à une température ne dépassant pas 100° et en déterminant la perte de poids. Comme dès cette température les parties très volatiles des combustibles bitumineux commencent à distiller, la méthode n'est pas très rigoureuse, mais elle suffit largement pour le but que l'on se propose.

Détermination de la valeur des charbons bitumineux destinés à la fabrication du goudron. — La couleur, l'éclat, la cassure, la manière dont la matière se comporte lorsqu'on l'allume à une lampe donnent déjà au praticien des indications très utiles. Les meilleurs charbons à goudron sont, lorsqu'ils sont fraîchement extraits, d'une couleur jaune clair et gras au toucher, par suite de leur grande teneur en eau; desséchés à l'air, ils prennent une teinte encore plus claire, la cassure devient terreuse, leur toucher est sec; ils n'ont qu'un éclat mat, qui devient gras lorsqu'on frotte avec l'ongle. Le *poids spécifique* du charbon de bonne qualité est peu élevé; le point de fusion est situé entre 150° et 200° environ. Lorsqu'on l'allume, il brûle avec une flamme fuligineuse et répand une légère odeur empyreumatique qui, lorsque l'on éteint la flamme, est analogue à celle que répand dans les mêmes conditions la cire à cacheter. Des combustibles bitumineux qui présentent ces propriétés sont de si bonne qualité qu'il est tout à fait inutile de les soumettre à un essai particulier en vue de la détermination de leur valeur pour la fabrication du goudron. D'autres variétés, de couleur plus foncée, plus lourdes, plus impures, doivent être essayées au point de vue de leur rendement en goudron, et dans ce but on constate par une expérience en petit si elles fournissent une quantité suffisante de goudron (au moins 8 p. 100). On opère ces essais continuellement pendant le cours de la fabrication, afin de s'assurer si les appareils de distillation et de condensation fonctionnent convenablement. La matière première variant beaucoup de qualité, on ne peut en effet constater que par

des essais en petit si les appareils de la fabrication en grand marchent régulièrement. Il est établi en règle générale que, par le travail en grand, on ne peut obtenir que 60 à 70 p. 100 de la quantité de goudron que l'essai en petit a fournie, ce que l'on appelle le *rendement théorique*. On suppose dans ce cas que les charbons pris comme échantillons dans la mine ont été, jusqu'au moment de l'essai, conservés dans des vases hermétiquement clos, afin d'empêcher leur dessiccation à l'air, qui a lieu très rapidement.

Essai pour goudron. — On se sert à cet effet d'une cornue en verre difficilement fusible, de 150 à 200 C. C. de capacité et de la forme allongée (fig. 47). Cette forme est nécessaire, parce que dans les cornues ordinaires le dôme dans lequel s'élèvent les vapeurs est trop haut, par suite la volatilisation extrêmement forte et le rendement en goudron conséquemment trop faible. En outre, dans les cornues allongées l'opération se rapproche davantage des conditions de la fabrication en grand. Si l'on emploie des cornues de la forme ordinaire, il faut, pour les protéger contre un trop grand refroidissement, recouvrir leur dôme avec une calotte en



Fig. 47.
Cornue pour l'essai des charbons bitumineux.

fer-blanc. On introduit dans la cornue 50 grammes de la matière à distiller en petits fragments et on la relie à un récipient refroidi par de l'eau froide. Ce récipient est généralement une éprouvette à pied, en verre, à parois minces, de 3 à 3,5 cm.

de diamètre et de 15 à 20 cm. de hauteur. Le col de la cornue est relié à l'éprouvette à l'aide d'un bouchon. Ce dernier est traversé par un tube de dégagement étroit qui conduit dans l'air les gaz non condensables; on peut allumer ces gaz pendant l'essai, afin de pouvoir se rendre compte de leur écoulement. On commence à chauffer lentement la cornue à l'aide d'un bec de *Bunsen* ou d'une lampe de *Berzelius*; on élève graduellement la température, et finalement on donne toute la flamme, jusqu'à l'apparition de vapeurs lourdes et épaisses et jusqu'à ce qu'il ne passe presque plus rien. On chasse ensuite dans le récipient, en chauffant encore, le goudron qui s'est déposé dans le col de la cornue, et on peut alors déterminer par pesée l'eau et le goudron. L'éprouvette qui sert de récipient est ensuite placée verticalement et remplie d'eau chaude jusqu'à ce que le niveau du goudron surnageant atteigne le bord de l'éprouvette. Lorsque l'eau et le goudron ne se sont pas suffisamment séparés, on obvie à cet inconvénient en acidulant très légèrement avec de l'acide sulfurique étendu. On place alors l'éprouvette pleine dans de l'eau froide pour la refroidir; le goudron se solidifie et peut facilement être enlevé à l'aide d'une spatule de corne ou de bois sous la forme d'un gâteau. On le dessèche ensuite entre des feuilles de papier buvard et on le pèse. En doublant le poids du goudron exprimé en grammes, on obtient la teneur centésimale de la substance essayée. Un combustible propre à la fabrication du goudron, doit, dans un semblable essai, fournir au moins 9 p. 100 de goudron, ce qui correspond à un rendement en grand de 6 p. 100, ou 60 kgr. de goudron par tonne de charbon. Des fabriques de goudron favorablement situées travaillent avec un rendement de 15 à 18,5 kgr. de goudron. Au lieu d'employer une éprouvette comme récipient, on peut aussi se servir d'un petit ballon en verre d'environ

200 C. C. de capacité, dont on verse finalement le contenu avec de l'eau chaude dans une éprouvette ou un gobelet de verre. On procède d'ailleurs pour le reste comme il a été décrit plus haut.

Pour obtenir des résultats plus précis sur le rendement pratique en goudron, on effectue de temps en temps, par exemple, dans la fabrique de Rehmsdorff, près Zeitz, des distillations dans un grand appareil. Ce dernier consiste en une cornue reposant directement sur un foyer, comme les anciens cylindres horizontaux, dans laquelle on peut distiller à la fois un hectolitre et demi de charbon. Les vapeurs goudronneuses passent à travers des appareils condensateurs bien refroidis; l'eau et le goudron s'écoulent dans un réservoir collecteur; on les introduit dans un entonnoir à séparation et on les isole, après les avoir chauffés à 60°-70° pour faciliter l'opération. Le goudron est ensuite pesé directement. Cette méthode présente, outre l'avantage indiqué plus haut, celui de permettre un examen approfondi des propriétés du goudron, parce qu'on en obtient beaucoup plus.

Noir d'os et poudre décolorante ou noir (*résidu charbonneux de la fabrication du prussiate jaune*). — Ces substances sont employées en grande quantité pour le dernier blanchiment de la paraffine et doivent : d'une part enlever à la paraffine fondue les dernières traces de matières colorantes qu'elle peut encore contenir et, d'autre part, ne contenir aucun élément qui puisse souiller la paraffine ou même la colorer de nouveau. Ce n'est pas ici le lieu de décider la question de savoir lequel des deux agents de décoloration, le noir d'os ou le noir de prussiate, doit être préféré; il nous suffira de constater que depuis quelque temps cette dernière matière est employée en plus grande quantité que le noir d'os. Dans tous les cas ces agents devront se présenter sous la forme de poudre fine et ne pas contenir plus de 10 pour 100 d'eau hygroscopique.

Détermination de la teneur en eau. — On l'effectue de la manière ordinaire en chauffant à 120° et déterminant la perte de poids.

Détermination de la teneur en carbone. — Le noir de prussiate doit à l'état anhydre renfermer 15 à 20 pour 100 de carbone. Depuis quelque temps, on rencontre dans le commerce des poudres décolorantes plus riches en carbone et en contenant jusqu'à 80 pour 100; ce sont des noirs de prussiate dans lesquels on a enlevé par l'acide chlorhydrique la majeure partie des éléments inorganiques (sesquioxyde de fer, sel de potasse, etc.). On préfère généralement l'ancienne poudre non purifiée, parce que la nouvelle est d'un prix plus élevé et qu'elle se dépose plus lentement dans la paraffine fondue. Une détermination du carbone n'est effectuée que rarement. L'analyse élémentaire donne les résultats les plus exacts, mais dans certaines circonstances il faut aussi tenir compte de l'acide carbonique provenant du charbon et retenu dans le résidu de la combustion. Cette méthode donne avec une grande précision la teneur en carbone; mais comme l'efficacité de la substance ne dépend pas seulement de sa teneur en carbone pur, mais bien plus de sa teneur en charbon azoté, la méthode n'est pas très concluante. La détermination du carbone par la perte de poids que subit un échantillon bien desséché que l'on incinère d'après la méthode ordinaire est moins exacte, mais suffisante pour les cas ordinaires. L'inexactitude de la méthode provient dans ce cas d'une teneur éventuelle en carbonate de calcium, qui abandonne complètement

ou en partie son acide carbonique au rouge, de sorte que dans le calcul on le compte comme carbone. Même en annulant cette cause d'erreur, en chauffant ultérieurement avec du carbonate d'ammonium, il reste cependant une inexactitude : par la calcination du phosphate et du carbonate de calcium, un peu de calcium du dernier sel se combine avec le premier en mettant de l'acide carbonique en liberté. Cette cause d'erreur n'est pas négligeable, surtout pour le noir d'os. — La méthode la plus fréquemment employée consiste à traiter à chaud à plusieurs reprises 5 à 10 gr. de la poudre par l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout toutes les substances étrangères du charbon azoté, à l'exception du sable et de certains silicates. On jette le tout sur un filtre pesé, on élimine complètement l'acide par des lavages à l'eau, on dessèche et l'on pèse. Le poids donne le carbone plus le sable, etc. Par incinération du filtre et du résidu, pendant laquelle le charbon azoté doit brûler complètement, on trouve directement le poids du sable et par conséquent celui du charbon par différence. La méthode donne des résultats très convenables et n'est pas subordonnée aux causes d'erreurs de la précédente.

Essai direct du pouvoir décolorant. — Comme la teneur en carbone d'une poudre décolorante ne fournit pas de données certaines sur son pouvoir décolorant, attendu que celui-ci dépend également de ses propriétés physiques, il faut faire un essai direct de son pouvoir décolorant. On fond dans une capsule en porcelaine 100 gr. de paraffine jaune et l'on ajoute 1 à 2 gr. de poudre décolorante ou de noir d'os desséché à 100 ou 110°. On chauffe 5 minutes en remuant; on filtre à travers un filtre de papier, placé dans un entonnoir préalablement chauffé. La paraffine filtrée doit, après refroidissement, être d'un blanc pur.

Lorsqu'on fait des essais comparatifs pour déterminer le pouvoir décolorant de plusieurs poudres, on procède d'une manière analogue, en changeant simplement les quantités de la poudre employée à la décoloration.

Recherche des matières colorantes étrangères. — Dans ce but, on arrose 100 ou 200 gr. de la poudre avec du photogène et on laisse reposer pendant quelque temps dans des flacons bien bouchés placés dans un lieu chaud. Le photogène limpide qui surnage la poudre ou que l'on a filtré doit être complètement incolore. Mais comme certaines espèces de photogène se colorent spontanément lorsqu'ils sont abandonnés à eux-mêmes, on place, pour plus de sûreté, un deuxième flacon avec du photogène dans le voisinage du premier et l'on observe s'il est resté incolore. La méthode suivante est plus rigoureuse. On fait bouillir environ 100 gr. de la poudre avec une lessive de soude; on laisse déposer et l'on s'assure si le liquide surnageant est incolore. On peut reconnaître par une coloration jaune du liquide de très petites quantités de matières insuffisamment carbonisées. Enfin, on peut encore faire l'essai en fondant un échantillon de la poudre avec une petite quantité de paraffine très blanche et en observant si cette dernière, séparée par filtration de la poudre, n'a pas pris une légère coloration.

Rapidité avec laquelle une poudre décolorante se dépose dans la paraffine fondue. — Des essais comparatifs en petit, dans lesquels on laisse tout simplement s'éclaircir le mélange de paraffine fondue et de poudre dans des éprouvettes en verre placées l'une à côté de l'autre, fournissent des renseignements suffisants à cet égard.

Acide sulfurique anglais. — Il doit renfermer au moins 95 pour 100 d'acide

hydraté $\text{SO}^2(\text{OH})^2$ et être complètement débarrassé de produits nitreux. L'essai se fait d'après les méthodes qui seront décrites dans le Chapitre VIII (1. Acide sulfurique).

Soude caustique. — Elle doit avoir une teneur d'au moins 72 pour 100 en Na^2O , ne pas contenir d'azotate de sodium et autant que possible de chlorure de sodium. Cet essai se fait d'après les méthodes qui seront indiquées à propos de la soude caustique (Chap. VIII).

Stéarine. — On l'ajoute à la paraffine destinée à la fabrication des bougies dans la proportion de 2 à 5 pour 100. Comme des variétés de stéarine très dures et dont le point de fusion est élevé ne se combinent que difficilement avec la paraffine molle, il faudra toujours choisir une stéarine dont le point de fusion se confonde à peu près avec celui de la paraffine. Cette détermination se fait d'après une des méthodes décrites plus loin. En général, on prend une stéarine dont le point de fusion se trouve entre 57 et 60°.

Pétrole. — Celui-ci est employé fréquemment pour couper l'huile solaire. On communique ainsi à cette dernière la fluidité qui lui manque. L'essai du pétrole, qui doit comprendre dans ce cas de la détermination de son *poinds spécifique* et de son inflammabilité, s'effectue d'après les méthodes indiquées plus loin à propos du pétrole.

Fabrication. — Goudron. — Comme dans les essais par distillation en petit, les propriétés du goudron sont examinées de temps en temps dans la fabrication en grand. Les méthodes employées varient avec les quantités de goudron que l'on a à sa disposition.

Point de fusion. — Ce dernier ne fournit pas de données certaines, parce que non seulement la paraffine, mais encore d'autres composés (substances résineuses, etc.) élèvent le point de fusion. En général, le point de fusion oscille entre 25 et 48°; il est plus élevé pour des goudrons provenant de cornues horizontales (45 à 48°) que pour ceux préparés dans des cornues verticales (28 à 35°). La détermination peut se faire d'après l'une des méthodes décrites plus loin à propos de la paraffine.

Poids spécifique du goudron. — On le détermine toujours lorsqu'on traite des charbons nouveaux et souvent aussi pendant le cours de la fabrication. Dans les fabriques allemandes, la détermination est effectuée à la température de 45°,75. Il varie ordinairement entre 0,800 et 0,990; il est rare de trouver du goudron dont le poids spécifique soit au-dessous de 0,800; les bonnes qualités offrent un poids spécifique de 0,820 à 0,870; jusqu'à 0,900 les goudrons peuvent encore être travaillés, mais au-dessus de 0,900 on ne peut plus les employer. Dans ce cas aussi les résultats de l'essai en petit ne concordent pas avec ceux de la fabrication en grand. Le même charbon fournit toujours dans l'essai par distillation en petit un goudron dont le poids spécifique est de 0,022 environ plus élevé que celui du goudron obtenu par la distillation en grand. C'est pour cette raison que l'on retranche ordinairement 0,022 du poids spécifique du goudron obtenu par un essai en petit, afin d'avoir le chiffre exact pour la fabrication en grand. *Pour la détermination du poids spécifique de très petites quantités de goudron*, on se sert de petits pycnomètres en verre dont la capacité varie suivant les circonstances de 5 à 10, 15 ou 20 C. C. On les place dans un vase en verre rempli d'eau

à 50° environ et dont on détermine la température à l'aide d'un thermomètre plongé à côté du piéromètre. Lorsque la température s'est abaissée à 45°,75, on procède à la détermination. Quand on a à sa disposition de plus grandes quantités de goudron, on en détermine le poids spécifique à l'aide d'un aréomètre, dont la construction et l'usage seront décrits plus loin (Essai des huiles). Les aréomètres *pour l'essai du goudron* construits d'après les indications du Comité pour l'industrie des huiles minérales de Halle sur Saale se distinguent de ceux employés pour les huiles par de plus grands réservoirs à air et aussi parce qu'ils sont gradués pour la température normale de 45°,75. Cette température plus élevée est nécessaire à cause de la consistance du goudron. Comme on obtient très rarement des goudrons d'un poids spécifique inférieur à 0,800, il suffit d'avoir deux aréomètres, l'un de 800 à 900, l'autre de 900 à 1000.

Essai du goudron par distillation fractionnée (pour sa teneur en huile, en paraffine, etc.). — On effectue cet essai principalement lorsqu'il s'agit de savoir si de nouvelles galeries ou gisements de combustibles bitumineux méritent d'être exploités. De petites quantités de goudron ne peuvent pas être essayées d'après cette méthode, même avec une exactitude approchée; il faut en employer à cet effet au moins 200 gr. Il vaudrait encore mieux opérer sur des quantités plus grandes, sur plusieurs kilogrammes.

Pour effectuer la distillation *en petit*, on distille 200 gr. de goudron dans une cornue suffisamment grande et on le sépare en les produits suivants : 1° *Eau*; elle passe en premier lieu et n'est généralement qu'en très petite quantité; 2° *Huiles de goudron*; il en passe un peu avec l'eau, mais la plus grande partie ne passe qu'après celle-ci. On interrompt ce deuxième fonctionnement dès que le liquide qui distille se solidifie lorsqu'on le fait goutter sur une plaque de verre ou de métal bien refroidie; 3° *Paraffine brute*; on la recueille à partir de ce moment jusqu'à celui où il se produit des vapeurs épaisses brun jaunâtre, qui annoncent le commencement d'une décomposition de la masse soumise à la distillation. Les huiles et la paraffine brutes doivent former environ 95 p. 100 du poids du goudron. Pour le goudron provenant de cornues verticales (cylindres) le poids des premières est à celui de la seconde à peu près comme 1 : 1, et pour le goudron de cornues horizontales comme 4 : 5; 4° Après la paraffine et jusqu'à la fin de la distillation, il passe une *masse visqueuse* dont on peut également déterminer la proportion. Dans la fabrication, on la soumet de nouveau à la distillation avec le goudron; 5° Du *coke*, qui reste dans la cornue comme résidu solide et peut être pesé directement. Le poids du coke du goudron des cornues verticales ne doit pas dépasser 0,5 à 2 pour 100, celui du coke du goudron des cornues horizontales 1,5 à 4 pour 100 tout au plus. Si le poids dépasse 2 ou 4 pour 100, le goudron ne peut plus être considéré comme bon; 6° Ce qui manque pour compléter le poids primitif du goudron est inscrit comme *gaz* ou *perte* (1 à 2 pour 100 environ).

Si l'on doit opérer la *distillation fractionnée sur une plus grande échelle*, on emploie une petite chaudière en fonte d'environ 15 litres de capacité, reliée avec un réfrigérant de Liebig d'au moins 1 m. de long ou avec un serpentif. On se guide pour la quantité de goudron à distiller sur la grandeur de la chaudière. Il est nécessaire de remplir celle-ci dès le début au moins à moitié, de sorte que si sa capacité est de 15 kgr. de goudron, il ne faut pas en distiller moins de 7,5 kgr.

Si l'on ne prend pas ce fait en considération et si l'on distille par exemple seulement 4 kgr. de goudron dans une cornue de 15 kgr. de capacité, on obtient, par suite d'une forte volatilisation, une grande perte en produits distillés. C'est pourquoi, si l'on a affaire à un produit pauvre, il faut renouveler la distillation, jusqu'à ce que l'on ait une quantité suffisante de goudron (dans le cas où l'on désire aussi essayer celui-ci au point de vue de ses propriétés). Le fractionnement est conduit de la même manière que dans le travail en petit; seulement, dans ce cas, l'huile et l'eau peuvent, en raison de leur quantité relativement grande, être isolées à l'aide d'un entonnoir à séparation et ensuite déterminées.

Huiles. — *Point de solidification.* — On le détermine dans le cours de la distillation pour les huiles brutes comme pour les huiles pressées, afin de constater le point auquel la distillation de la paraffine commence. Dans ce but, lorsque l'on considère le moment arrivé, on laisse couler, comme on l'a décrit plus haut pour l'essai en petit, une petite quantité du liquide distillé sur une plaque de métal ou de fer bien refroidie, de préférence avec de la glace, ou bien aussi sur une brique préalablement refroidie avec de l'eau froide, et l'on observe si la masse en tombant se solidifie au moins à consistance gélatineuse. Dès que l'on a atteint ce point, le produit distillé, qui est maintenant de la paraffine brute, est dirigé dans un autre récipient.

La détermination du point de solidification des huiles peut être utile à différents points de vue. Par exemple, dans la fabrication, il est avantageux d'essayer par refroidissement si la paraffine a été suffisamment séparée des huiles qui s'écoulent de la seconde à la quatrième cristallisation de la paraffine. Elles ne doivent pas se solidifier au-dessus de -5° . On exige également que les huiles lourdes qui sont employées comme huiles fines de graissage pour les machines ne se solidifient pas au-dessus de 0° . On fait l'essai en versant simplement dans un tube à parois minces une couche d'huile d'environ 7 cm., plongeant un thermomètre, bouchant légèrement, introduisant le tout dans un mélange de glace et de sel marin et observant la température à laquelle la solidification se produit.

Dosage de la créosote. — On dose la créosote aussi bien dans l'huile brute, pour déterminer approximativement la quantité de soude caustique nécessaire à l'épuration, que dans les huiles raffinées, pour s'assurer de l'épuration suffisante de celles-ci. Dans les deux cas on emploie la même méthode. La teneur en créosote de l'huile brute est très variable. Dans des cas extrêmes elle varie entre 2 et 20 pour 100, pour des huiles ordinaires entre 5 et 6 pour 100. Si elle s'élève au delà de 10 pour 100, l'huile est soumise à une nouvelle distillation fractionnée et l'on ne recueille alors que les parties qui distillent les premières et sont pauvres en créosote. Pendant la distillation, on effectue alors des déterminations de créosote, pour savoir le point auquel la teneur en créosote est trop élevée (au-dessus de 10 pour 100).

Pour la *détermination de la créosote en volumes pour cent*, on agite un volume déterminé de l'huile chargée de créosote avec une lessive de soude et l'on mesure la diminution de volume subie par l'huile par suite de la perte en créosote. Comme le créosote de sodium et la lessive de soude ne se mélangent pas ensemble, mais que le premier se rassemble sous forme d'une couche foncée entre l'huile

et la lessive de soude, on peut aussi lire le volume occupé par le créosotate de sodium, et comme il se compose de volumes à peu près égaux de créosote et de lessive de soude, calculer par suite la teneur en créosote. Suivant la quantité de l'huile dont on peut disposer, on emploie pour l'essai des éprouvettes de 100 à 1000 C. C. de capacité. Dans une éprouvette de 1000 C. C. on introduit, par exemple, 800 C. C. de l'huile brute et 200 C. C. de lessive de soude d'un poids spécifique de 1,56 (1,55 à 1,40), on agite énergiquement et on laisse les trois couches se séparer. Le nombre des C. C. de la couche d'huile disparus, divisé par 8, indique directement la quantité pour 100 en volume de la créosote contenue dans l'huile brute. Lorsqu'on n'a que peu d'huile à sa disposition, on en introduit 50 C. C. avec 40 C. C. de lessive de soude dans une éprouvette graduée de 100 C. C. de capacité; on agite bien et on laisse les couches se séparer; le volume de la couche du milieu (créosotate de sodium), exprimé en C. C., donne alors, puisque l'on n'a employé que 50 C. C. d'huile, directement la proportion pour 100 en volume de la créosote. Dans le cas où la séparation des couches ne serait pas suffisamment nette, on pourrait y remédier en chauffant légèrement (en plongeant l'éprouvette dans l'eau chaude). Comme les différentes couches de créosotate de sodium, ainsi que l'auteur de ce chapitre s'en est convaincu, ne sont pas toujours composées de parties égales de créosote et de lessive de soude, la première des deux méthodes de détermination (lecture de la diminution de volume de l'huile) doit être considérée en tous cas comme la plus sûre.

Si l'on doit doser la *créosote en poids pour cent*, il faut déterminer d'après la méthode décrite plus loin, avant et après l'agitation avec la lessive de soude, le poids spécifique de l'huile. En multipliant le nombre des centimètres cubes employés par le poids spécifique, on obtient le poids absolu de l'huile exprimé en grammes, tandis que la multiplication du nombre des centimètres cubes de l'huile restant après l'agitation par son poids spécifique donne son poids absolu. La différence des deux poids donne en grammes le poids de la créosote, que l'on peut ensuite facilement rapporter à 100. Si par exemple le poids spécifique de l'huile brute est 0,859, si l'on en a employé 800 C. C., si le poids spécifique de l'huile après traitement par la soude est 0,854 et son volume 750 C. C., on obtient la proportion centésimale en poids de la créosote d'après la formule :

$$\frac{(800 \times 0,859) - (750 \times 0,854)}{(800 \times 0,859)} \times 100 = 6,7.$$

Détermination du poids spécifique des huiles. — On l'effectue pendant le cours de la distillation pour contrôler le fractionnement et par suite pour diriger la fabrication; elle fournit lors de la vente de l'huile la plus sûre garantie pour l'acheteur. Pendant la distillation de l'huile brute, les produits qui passent sont ordinairement recueillis séparément en trois parties : — *Huiles légères* (jusqu'au poids spécifique de 0,850), *huile rouge* (*green-oil*, jusqu'à la solidification du produit distillé) et *paraffine brute*; il faut dans ce cas, naturellement, fixer par la détermination du poids spécifique du liquide distillé le point final du premier fractionnement et le commencement du second. L'huile légère provenant de cette première distillation est elle-même soumise à une rectification ultérieure qui la sépare de nouveau en trois parties — *benzine* ou *photogène* (poids spécifique 0,760

à 0,800), *huile solaire* (poids spécifique 0,810 à 0,850) et *huile jaune* (poids spécifique 0,840 à 0,860).

On se sert presque exclusivement, comme appareil pour la détermination du poids spécifique des huiles minérales, de l'aréomètre et particulièrement de pèse-huile spéciaux construits d'après les indications du Comité de l'industrie des huiles minérales. Le nécessaire complet renferme, avec l'éprouvette qui sert de récipient pour l'huile, trois aréomètres : l'un pour les poids spécifiques de 0,700 à 0,800, l'autre pour ceux de 0,800 à 0,900 et enfin le troisième pour ceux de 0,900 à 1000, mais sur lesquels ces densités sont inscrites en nombres entiers, de sorte qu'au lieu des nombres précédents on a : 700 à 800, 800 à 900 et 900 à 1000. Dans cette branche d'industrie on est habitué à indiquer de cette façon le poids spécifique des huiles. Les aréomètres sont aussi accompagnés d'un petit thermomètre sur lequel la température normale, c'est-à-dire 14° R., est indiquée spécialement. Pour chaque degré au-dessus ou au-dessous de la température normale, il faut ajouter ou retrancher une unité du poids spécifique lu, afin d'obtenir le poids spécifique réel. Du reste le maniement de ces appareils est exactement le même que dans les autres essais aréométriques. Les dispositifs qui permettent une observation continue du poids spécifique à l'orifice d'écoulement du serpentin sont les mêmes que ceux des appareils à distillation des fabriques d'alcool, d'acide sulfurique, etc., ou sont construits encore plus simplement.

Résidus charbonneux (*noir d'os ou noir imprégné de paraffine*). — L'essai de ces résidus au point de vue de leur teneur en paraffine s'effectue d'après la méthode décrite plus loin (voyez Ozokérite).

Produits. Paraffine. — *Caractères extérieurs (dont le praticien se sert pour juger de la qualité d'une paraffine)*. — Ces caractères sont : une couleur blanche pure, un son clair au choc, un toucher absolument sec, une transparence égale, une structure cristalline ; le produit doit être inodore.

Point de fusion. — On détermine le point de fusion de la paraffine aussi bien dans la fabrication pendant les différentes phases du raffinage que sur la matière fabriquée. Le fabricant peut dans certaines limites préparer des paraffines à points de fusion variables à volonté, et, en effet, les fabriques allemandes fournissent au commerce des paraffines qui ont à la température ordinaire la consistance du suif et d'autres dont le point de fusion est à 61° C. La marchandise a d'autant plus de valeur que le point de fusion est plus élevé (pour chaque degré de plus dans le point de fusion on paie par 50 kgr. 0,60 à 1,25 fr. en plus). D'après cela, comme le point de fusion de la paraffine a la plus grande importance pour le commerce et comme par suite des différentes méthodes de détermination des différences se produisaient très fréquemment, le Comité de l'industrie des huiles minérales de Halle-sur-Saale a fixé une méthode de détermination du point de fusion, qui donne la règle pour le commerce de la paraffine dans cette contrée.

Détermination du point de fusion de la paraffine d'après la méthode du Comité de l'industrie des huiles minérales. — Cette méthode est basée sur l'observation de la température à laquelle une goutte de paraffine fondue commence à se solidifier. Les prescriptions officielles sont reproduites textuellement dans ce qui suit :

« Un petit gobelet de verre, rempli d'eau, d'environ 7 cm. de hauteur et 4 cm. de diamètre, est chauffé à une température d'environ 70° C. ; on jette sur l'eau chauffée un petit morceau de la paraffine à essayer d'un volume tel qu'après fusion il forme une goutte d'environ 6 millim. de diamètre. Dès que la fusion s'est déclarée, on introduit dans l'eau un thermomètre centigrade disposé d'après les indications du Comité, de telle sorte que le réservoir à mercure allongé de l'instrument soit complètement couvert d'eau. A l'instant où il se forme une pellicule sur la goutte de paraffine, on lit sur l'échelle du thermomètre le point de fusion ou de solidification. Pendant cette opération, le gobelet de verre doit être soigneusement préservé des courants d'air par une cage en verre et l'haleine ne doit pas atteindre la goutte de paraffine lorsqu'on lit sur l'échelle. »

La méthode demande à être suivie rigoureusement dans tous ses détails, si l'on veut obtenir des résultats parfaitement exacts. Ainsi, par exemple, on obtient déjà un résultat différent lorsque l'eau est chauffée au début à une température plus élevée que celle indiquée. La goutte de paraffine fondue s'étend plus loin par suite de sa consistance plus fluide et le point de fusion est trop bas. Moins la température de l'eau dépassera le point de fusion de la paraffine, plus la goutte s'arrondira au-dessus du niveau de l'eau et plus le point de fusion sera élevé. On obtient aussi un point de fusion trop haut par suite d'un trop grand refroidissement par l'air, lorsque le gobelet de verre est rempli jusqu'au bord, au lieu de l'être à moitié seulement, par exemple. La température de l'appartement exerce aussi une influence; d'après une convention privée, les déterminations se font autant que possible dans un local dont la température est à 17°,5 C. La goutte de paraffine doit être protégée avec le plus grand soin contre tout courant d'air froid; en hiver, par exemple, l'expérience ne devra pas être faite trop près d'une fenêtre froide. Il est très convenable de placer le gobelet de verre avec la goutte de paraffine dans une boîte en verre munie d'une porte. A travers le couvercle en bois de la boîte, le thermomètre est suspendu dans le gobelet de verre, à l'aide d'un bouchon ou d'un support spécial. La boîte a environ 20 cm. de hauteur, une largeur et une profondeur de 10 cm. et est placée à une distance de la fenêtre telle que pour l'œil de l'observateur la lumière se réfléchisse à la surface de la goutte. De cette manière on reconnaît très exactement le point auquel une pellicule irisée accompagnée d'une solidification cristalline commence à se produire sur la goutte. Du reste, malgré toutes ces précautions, les résultats obtenus par cette méthode sont toujours plus hauts que ceux obtenus dans les laboratoires de chimie par la méthode, certainement plus exacte, de détermination du point de fusion dans des tubes capillaires. Enfin on doit encore faire remarquer que, pour les paraffines formées de mélanges de produits dont les uns ont un point de fusion très bas, les autres un point de fusion très élevé, par conséquent de paraffines très molles et de paraffines très dures, il se produit facilement des erreurs dans la détermination du point de fusion, parce qu'il se forme à la surface une pellicule solide qui, étant amorphe et transparente, peut, dans certaines circonstances à peine être aperçue. Lorsqu'on a affaire à de semblables paraffines, il faut chercher à reconnaître la pellicule formée en touchant et faisant mouvoir la goutte avec un fil de platine, de façon à produire des rides à la surface. La manière dont on a pris l'échantillon est tout aussi

importante pour l'obtention du point de fusion exact d'une masse de paraffine. Comme les plaques et les bougies de paraffine se solidifient naturellement d'abord à leur surface, il se rassemble à l'intérieur pendant la solidification, comme une eau mère, des parties plus facilement fusibles qui se solidifient ultérieurement à mesure que la masse devient plus froide, mais ne se mélangent plus avec les parties solidifiées auparavant. De là vient que, lorsque l'échantillon a été pris à l'intérieur d'une masse de paraffine, le point de fusion est toujours plus bas que lorsqu'il a été pris à la surface. Les points de fusion de l'intérieur et de l'extérieur diffèrent d'autant plus que le morceau de paraffine est plus épais. *C'est pourquoi il faut toujours, lorsqu'on prend l'échantillon, mélanger des parties égales prises à l'intérieur et à l'extérieur.* — Une cause d'erreur particulière, lorsqu'on détermine le point de fusion d'une paraffine contenant de la stéarine, consiste en ce que la goutte de paraffine, peu avant son point de solidification, commence à s'étendre de différents côtés. Dans ce cas, il faut souvent avoir recours à d'autres méthodes pour la détermination exacte du point de fusion.

Détermination du point de fusion de la paraffine d'après la méthode anglaise. — En Angleterre et encore en Allemagne, on détermine le point de fusion de la paraffine d'après la méthode suivante. On introduit au fond d'un petit ballon en verre d'environ 150 C. G. de capacité autant de paraffine qu'il en faut pour que l'on puisse après fusion y plonger le réservoir cylindrique d'un thermomètre à mercure. Celui-ci est fixé dans le col du ballon à l'aide d'un bouchon percé d'un trou, de façon que l'on puisse l'élever ou l'abaisser suivant les besoins. On chauffe avec précaution jusqu'à fusion complète de la paraffine et on plonge le thermomètre. Quand ce dernier est échauffé, on le soulève jusqu'au point où son réservoir se trouve au-dessus du niveau de la paraffine. On place alors le ballon vers la lumière de telle sorte que l'on puisse apercevoir la réflexion sur le réservoir contenant le mercure. Tant que la paraffine reste liquide, la surface du réservoir reste absolument claire, comme cela a lieu pour l'eau ; mais dès que par le refroidissement la paraffine commence à se solidifier la surface devient terne. A ce moment, on lit la température sur le thermomètre. Comme la goutte qui reste toujours suspendue au réservoir du thermomètre se solidifie en premier lieu, cela donne le moyen de reconnaître approximativement l'instant où se ternit la surface du réservoir, ce qui permet une observation plus rigoureuse. La méthode présente ce grand avantage, que l'on peut opérer plus facilement sur un échantillon moyen, et en outre que l'on peut facilement et très rapidement faire un essai de contrôle en réchauffant légèrement le réservoir du thermomètre, remettant celui-ci en place et observant de la même manière que dans le premier essai. La modification du procédé qui consiste à chauffer seulement le thermomètre, à appuyer le réservoir chaud sur la paraffine à essayer, afin d'obtenir de cette manière une couche superficielle de paraffine fondue, puis à observer de la même manière la solidification de la paraffine par le ternissement du réservoir, mérite moins d'être recommandée. De cette manière, on perd complètement l'avantage d'un échantillon moyen plus exact.

Huiles. — L'essai de l'huile se fait surtout dans la fabrication à l'occasion de son extraction et porte tout d'abord sur son *poids spécifique*, au sujet duquel on a donné précédemment tous les détails nécessaires (page 118). Si l'on veut essayer

L'huile solaire au point de vue de son *inflammabilité*, on le fera d'après les méthodes décrites plus loin à propos du pétrole. Si l'huile n'est pas suffisamment épurée, on reconnaît un reste de *résine pyrogénée*, etc., à la couleur foncée qu'elle prend lorsqu'on l'agite avec de l'acide sulfurique concentré ; pour reconnaître la *créosote*, on agite l'huile avec de l'eau et on ajoute à l'extrait aqueux une dissolution d'un sel ferrique, qui en présence d'une proportion même très faible de créosote communique à l'huile une couleur foncée ; les *substances acides* et *basiques* sont découvertes au moyen du papier de tournesol.

Point de solidification — On exige des huiles lourdes qui sont employées pour le *graissage des machines*¹ qu'elles ne se solidifient pas au-dessus de 0°. L'essai se fait d'après la manière décrite plus haut (page 117). Du reste la vente des différentes huiles lourdes qui n'ont pas encore de désignations particulières (huile jaune, huile à gaz, etc.) se fait presque exclusivement d'après le poids spécifique et l'aspect.

Résidu charbonneux des cornues. — On y détermine de temps en temps la *teneur en cendres*, d'après la méthode ordinaire, parce qu'on l'emploie depuis quelque temps comme combustible. En tous cas, il ne doit renfermer que de très petites quantités de sels solubles dans l'eau. En outre, comme il doit être complètement carbonisé pour que l'on puisse l'employer pour le chauffage des fours à goudron sans en être incommodé, on s'assure aussi quelquefois s'il dégage encore une odeur goudronneuse ou des vapeurs, lorsqu'on le chauffe sur une lame de platine ou dans une cuiller en fer.

2. OZOKÉRITE ET CÉRÉSINE.

Généralités. — La fabrication de la cérésine et des différentes préparations de cérésine avec l'ozokérite de Galicie ou cire minérale est une branche d'industrie encore dans l'enfance, et qui au point de vue technique a besoin de subir de nombreux perfectionnements, parce que les méthodes et les appareils qu'elle emploie ne sont pas empruntés à l'industrie bien plus développée des huiles minérales et de la paraffine. Par suite, le contrôle des opérations dans les fabriques de cérésine est encore imparfait ; il est vrai qu'actuellement il peut encore être très simple car le fabricant perd à peine la matière de vue pendant les métamorphoses peu nombreuses qu'elle subit. Aussi les opérations que l'on effectue pour transformer en un produit incolore, blanchi, la matière colorée par la nature sont si simples au point de vue chimique, qu'il n'est pas besoin de faire usage de méthodes scientifiques spéciales pour en surveiller le cours régulier.

Pour la *matière première*, l'ozokérite, on détermine de temps en temps le point de fusion, tandis que pour les *produits*, les différentes sortes de cérésine, on le détermine régulièrement. Dans la *fabrication*, l'examen de plusieurs caractères extérieurs que doit présenter la cire en traitement, ainsi que les observations au thermomètre ont seuls de l'importance. Dans quelques établissements seulement, on essaie depuis peu les différentes poudres décolorantes du commerce au point de vue de leur pouvoir décolorant, les résidus charbonneux pour s'assurer qu'ils

¹ Voyez Chap. XII, Matières grasses lubrifiantes.

ont été suffisamment épuisés de cérésine, l'acide sulfurique au point de vue de sa force et de sa pureté, la soude caustique au point de vue de sa richesse.

Matière première. Ozokérite. — L'essai de l'ozokérite comprend la détermination de son point de fusion, de sa pureté et de son rendement.

Point de fusion. — On le détermine d'après les méthodes indiquées plus loin à propos de l'essai de la cérésine. L'ozokérite de Galicie que l'on rencontre ordinairement dans le commerce a un point de fusion qui oscille entre 50 et 80°; mais les variétés les plus recherchées sont celles qui ont un point de fusion qui se trouve entre ces deux extrêmes, par conséquent entre 60 et 70° environ. Celles dont le point de fusion est plus bas (on sait qu'il existe des variétés d'ozokérite qui à la température ordinaire ont déjà la consistance du suif) donnent une cérésine trop molle; celles à point de fusion très élevé se mélangent difficilement avec l'acide sulfurique et par suite ne peuvent pas être convenablement travaillées.

Pureté. — La couleur et la structure fournissent déjà quelques données sur la pureté de la matière; les variétés les plus pures sont de couleur claire et ont une structure rayonnée, presque cristalline. L'odeur ne doit pas être empyreumatique comme celle des asphaltés. De l'eau, des résidus des raffineries de pétrole, de la cire de Bollanka (cire minérale d'une odeur désagréable et de qualité très médiocre provenant des environs de Drohobicz), sont les principales substances étrangères qui altèrent la pureté de l'ozokérite; on y rencontre aussi des matières terreuses ou asphaltiques; ces dernières se forment dans la fusion par surchauffage de la cire et compliquent notablement les opérations de la purification.

On reconnaît et l'on détermine l'eau seulement d'une manière approchée en chauffant, dans une petite cornue communiquant avec un récipient bien refroidi, un échantillon d'au moins 20 gr. d'ozokérite jusqu'à 120°. Le récipient est pesé avant et après la distillation, et on connaît ainsi approximativement la teneur en eau (généralement un peu d'huile est mélangée à l'eau).

Les résidus du traitement des pétroles et autres déchets mous et huileux souvent ajoutés frauduleusement à l'ozokérite se reconnaissent dès qu'ils sont en quantité notable en même temps que l'eau (distillation dans la petite cornue munie d'un récipient); seulement il faut dans ce cas chauffer à 150°. L'huile et l'eau distillent ensemble et peuvent être pesées. Du reste, la présence d'une petite quantité d'huile avec l'eau dans le récipient n'est pas suffisante pour permettre de conclure à une addition des substances en question, attendu que beaucoup de variétés d'ozokérite chauffées à 150° fournissent une petite quantité d'huile qui distille avec l'eau. Pour les ozokérites pures et de bonne qualité, la quantité totale de l'huile et de l'eau ne doit pas dépasser 5 pour 100 du poids de la matière.

La cire de Bollanka se reconnaît à l'odeur et aussi par son aspect et sa consistance; il n'existe pas encore de méthode chimique pour sa détermination à cause de sa grande analogie avec l'ozokérite.

Les substances terreuses se rencontrent dans l'ozokérite lorsqu'on n'a pas apporté assez de soin dans l'extraction par fusion de la matière; on les ajoute toutefois aussi dans un but frauduleux. On les reconnaît en dissolvant 5 à 10 gr. de cire minérale dans 5 ou 4 fois son poids de benzine de pétrole, ou aussi de

benzine ordinaire et chauffant légèrement. On filtre à travers un filtre taré, on lave avec de la benzine de pétrole et on pèse le résidu terreux.

Les *matières de nature asphaltique*, qui se forment par suite d'un chauffage trop énergique lors de la fusion de la cire, se reconnaissent déjà à la couleur foncée de la matière, mieux encore à la couleur foncée de la solution que donne un échantillon traité par la benzine de pétrole. Les parties de cire fortement brûlées sont en général insolubles dans ce liquide et se reconnaissent à un résidu charbonneux.

Rendement. — En Angleterre, où l'on ne blanchit pas, mais où l'on distille l'ozokérite en vue de l'obtention de la paraffine et de l'huile, on essaie de temps en temps la matière par un essai de distillation. *Haswell* se sert à cet effet d'une cornue en cuivre d'environ 1 litre de capacité, dont le dôme se visse hermétiquement et à travers lequel un tube en cuivre conduit dans la partie supérieure de la cornue de la vapeur à 1 1/2 ou 2 atmosphères de pression. On la remplit environ aux deux tiers avec une quantité pesée d'ozokérite et on la chauffe sur un feu de charbon ou sur le gaz. Le dôme de la cornue communique avec un bon appareil réfrigérant, dans lequel les vapeurs de paraffine, d'huile et d'eau sont complètement condensées. On doit obtenir de cette manière avec les bonnes qualités d'ozokérite 95 pour 100 de produit distillé d'une consistance butyreuse, qui doit fournir, par une nouvelle rectification, environ 60 pour 100 de paraffine et 55 pour 100 d'huile. *H. Schwarz* effectue la distillation de l'ozokérite dans le vide.

Noir. — Les poudres décolorantes employées pour la dernière décoloration de la cire (pour le traitement au charbon) et qui consistent aujourd'hui presque exclusivement en *noir des fabriques de prussiate*, qui a remplacé le noir d'os, sont essayés, après chaque nouvel achat et aussi de temps en temps dans le cours de la fabrication, au point de vue de leur teneur en eau et de leur pouvoir décolorant. Les méthodes sont les mêmes que celles décrites précédemment à propos de la paraffine et des huiles minérales (page 145). La détermination du *carbone* peut aussi être effectuée d'après les mêmes méthodes.

Acide sulfurique fumant et soude caustique. — On les essaie d'après les méthodes ordinaires. Il est très important que l'acide sulfurique renferme beaucoup d'anhydride; on exige par conséquent avant tout que l'acide fume fortement à l'air. On sait que l'on peut communiquer cette propriété à l'acide sulfurique anglais, qui n'est pas fumant, à l'aide de sulfate de sodium anhydre. La présence du sulfate de sodium et en général de sels solubles se reconnaît toutefois facilement par évaporation de l'acide dans un creuset ou une capsule en platine; il ne doit pas rester de résidu appréciable.

Fabrication. — Les *observations au thermomètre* jouent un rôle très important dans la fabrication. On observe des températures exactement déterminées aussi bien pendant l'*acidification* (traitement par l'acide sulfurique fumant) que pendant le *lessivage* (traitement par une lessive de soude), et pendant le *traitement au charbon* (traitement avec le noir de prussiate ou le noir d'os). On ne peut toutefois établir de règles générales, car chaque fabrique a pour ainsi dire son procédé particulier.

Produit. Cérésine. — L'essai de la cérésine porte soit sur ses *caractères extérieurs*, — on exige surtout une couleur variant du jaune au blanc suivant la

sorte, une consistance cireuse avec cassure conchoïdale et l'absence d'odeur, — soit sur le *point de fusion*. Ce dernier est extrêmement variable, il dépend de la qualité de la matière première employée. Il y a des préparations d'ozokérite (graisse minérale, suif minéral) qui fondent peu au-dessus de la température ordinaire, d'autres aussi dont le point de fusion est au-dessus de 80°. Dans tous les cas, les sortes les plus recherchées sont, en raison des applications de la cérésine, celles dont le point de fusion se confond à peu près avec celui de la cire d'abeilles, qui fondent par conséquent entre 60 et 65°.

La *détermination du point de fusion* est faite d'après la méthode indiquée par *Pohl*, qui est très simple et suffisamment exacte pour le commerce de la cérésine.

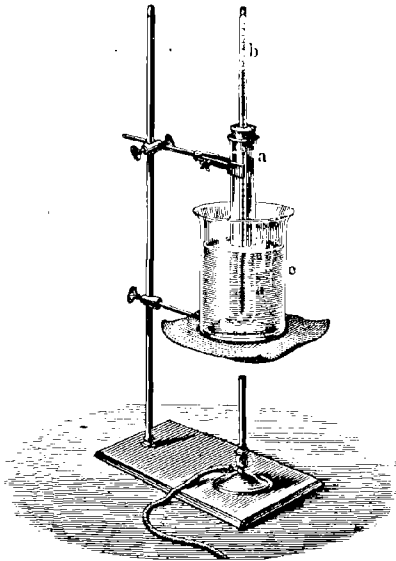


Fig. 48. Appareil de Pohl pour la détermination du point de fusion de la cérésine.

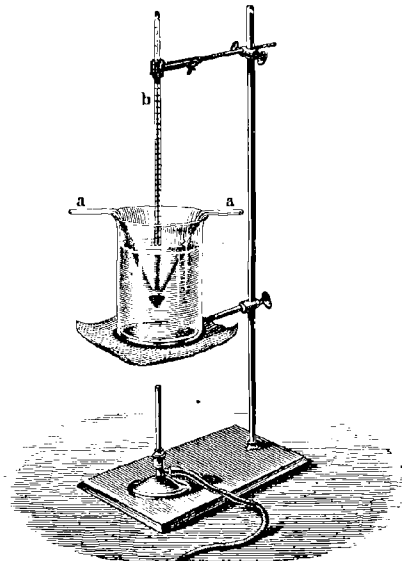


Fig. 49. Appareil de Kletzinski pour la détermination du point de fusion de la cérésine.

Le thermomètre *b* est fixé à l'aide d'un bouchon, muni d'une cannelure pour l'air, dans le tube de verre *a* long d'environ 20 à 25 cm. et de 1,5 à 2 cm. de diamètre (fig. 48), de façon que le réservoir à mercure se trouve presque tout à fait à la partie inférieure du tube de verre. Une petite quantité de cérésine est fixée au thermomètre par immersion dans la matière en fusion. Tout le système est ensuite introduit dans le gobelet de verre *c*, rempli d'eau, et ce dernier chauffé graduellement. Au moment où la cérésine ainsi placée dans un bain d'air chauffé par l'eau chaude commence à fondre sur le thermomètre et s'égoutte du réservoir, on lit le *point de fusion*. L'autre méthode un peu *plus exacte* de *Kletzinski*, dont on se sert également dans l'industrie de la cérésine, consiste à faire adhérer par fusion un fragment de cérésine de la grosseur d'une lentille à la partie inférieure d'une baguette de verre *a* recourbée vers le bas sous un angle très aigu (fig. 49) et suspendue directement dans de l'eau. On dispose à côté de

cette baguette renfermée dans un gobelet de verre un thermomètre, de façon que le réservoir à mercure se trouve très près du fragment de cérésine. On chauffe graduellement l'eau et on lit sur le thermomètre la température à laquelle la cérésine en fusion se détache de la baguette et vient nager à la partie supérieure. Naturellement, on peut aussi employer dans ce cas les méthodes décrites précédemment à propos de la paraffine et ailleurs.

Falsifications. — De même que l'on mélange la cérésine en grande quantité avec des matières ayant plus de valeur, en particulier avec la cire d'abeilles, on la falsifie elle-même dans une large mesure avec d'autres substances. On y mélange rarement de la cire d'abeilles ou de la *cire de Carnauba*, à moins que ce ne soit dans le but de lui communiquer l'odeur de la cire d'abeilles; dans ce cas, on ajoute un peu de cette dernière (quelquefois aussi de petites quantités de miel). Tandis que l'on ne peut pas reconnaître la *paraffine* par des moyens suffisamment simples, on réussit facilement à reconnaître les *corps cireux et gras* par saponification et séparation, par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, des acides gras de la solution aqueuse de savon. La *résine de pin* et d'autres *résines peu chères* sont ajoutées, depuis quelque temps, dans une large mesure, à la cérésine dans un but de falsification; le marchand demande même au producteur de cérésine une forte teneur en résine, mais naturellement avec une diminution de prix correspondante.

La *recherche de la résine* ne présente aucune difficulté. D'après les expériences de l'auteur, elle s'effectue très simplement en faisant bouillir un fragment de cérésine de la grosseur d'un pois avec 1 à 2 C.C. de lessive de soude concentrée, étendue avec 10 fois son volume d'eau distillée. Après que la cérésine s'est séparée à la partie supérieure et solidifiée, on décante la solution aqueuse et on l'acidule avec l'acide chlorhydrique. L'acide résinique dissous se sépare sous forme d'un précipité.

Pour la *détermination quantitative*, on pèse environ 2 gr. de la cérésine à essayer dans une capsule de porcelaine et on l'arrose avec 5 gr. d'une dissolution alcoolique de soude (renfermant 25 pour 100 de NaOH); on porte à l'ébullition en remuant. On verse dans la solution bouillie environ 20 fois son volume d'eau et l'on porte de nouveau à l'ébullition, jusqu'à ce que l'on ait chassé la majeure partie de l'alcool, ce qui est nécessaire, car sans cela un peu de cérésine pourrait rester dissoute. Lorsque le tout est refroidi, on sépare par décantation le liquide aqueux du gâteau de cérésine solidifié, puis on lave ce dernier avec de l'eau qu'on chauffe à l'ébullition et qu'on rejette après que la cérésine est de nouveau solidifiée; on continue ainsi jusqu'à ce que l'on ait enlevé toutes les parties solubles. On essaie s'il y a encore du savon en acidifiant la liqueur avec l'acide chlorhydrique; celle-ci se trouble tant qu'elle dissout encore du savon alcalin. On chauffe le résidu à 100-110°, jusqu'à ce que l'on ait complètement chassé l'eau, et on le pèse. La perte de poids correspond à la résine ajoutée. Il faut éviter dans cet essai un grand excès d'alcali, car le savon de résine qui se forme y est presque insoluble et par conséquent reste dans la cérésine lorsqu'on en a employé trop. Le savon ainsi formé ne peut alors être séparé de la cérésine que par de nombreux lavages à l'eau.

Résidus charbonneux. — Les résidus de la filtration, les résidus du pressage

à chaud, qui forment des masses considérables, et les tourteaux des filtres-presses retiennent toujours des quantités considérables de cérésine (jusqu'à 55 pour 100). Pour cette raison, on les soumet depuis quelque temps, dans les fabriques bien organisées, à un nouveau lessivage. Il est bon d'essayer de temps en temps ces résidus au point de vue de leur teneur en cérésine avant le lessivage, mais surtout après, pour s'assurer que la macération a été suffisante.

1° La *méthode la plus simple, quoique pas très exacte*, consiste à faire macérer, pendant quelques heures, avec du sulfure de carbone ou de la benzine de pétrole, environ 25 à 50 gr. des résidus grossièrement concassés, dans un tube de verre de 100 C.C. environ de capacité, disposé à peu près comme une burette et muni d'un robinet de verre, avec un dissolvant de la cérésine, de préférence du sulfure de carbone ou de la benzine de pétrole; ouvrant le robinet, on fait ensuite écouler le liquide, puis on en ajoute d'autre tant qu'il y a de la cérésine. Après filtration du liquide dans un ballon de verre taré, on distille le dissolvant, on chauffe le résidu à 110° dans un vase ouvert et l'on pèse. Dans la plupart des cas, on peut éviter la filtration en remplissant la partie inférieure du tube avec du coton légèrement tassé, qui sert de filtre.

2° Une autre *méthode plus exacte* consiste à arroser les résidus pulvérisés dans un petit ballon avec 5 à 10 fois leur volume de sulfure de carbone ou de benzine de pétrole; le ballon est ensuite relié avec un réfrigérant de Liebig ascendant et porté à l'ébullition pendant une demi-heure. On verse sur un filtre pour séparer la solution du résidu, on reçoit le liquide filtré dans un petit ballon pesé, puis on le soumet à la distillation comme précédemment; on distille de la même manière un deuxième et un troisième extraits. Le résidu complètement débarrassé du dissolvant par distillation est séché à 110° et pesé.

5. PÉTROLE.

Généralités. Matières premières. — La manière particulière dont le pétrole brut est amené de son lieu d'extraction dans les raffineries fait que, dans le plus riche district de pétrole de la terre, l'Amérique du Nord, un essai continu des matières premières destinées aux raffineries ne paraît pas aussi nécessaire que dans d'autres branches d'industrie. On sait que l'huile brute est livrée, par les propriétaires des sources, à une compagnie de transports qui la conduit, à travers un réseau de tuyaux, avec l'huile d'autres propriétaires, à des stations centrales, où l'huile des différentes régions est mélangée dans de grands réservoirs dans lesquels chaque propriétaire peut prélever une quantité d'huile brute égale à celle qu'il a livrée à la compagnie, ou bien la vendre directement aux raffineries. Il résulte de là que chaque propriétaire n'est pas individuellement responsable de la qualité de l'huile brute, cette responsabilité incombe à la totalité des fournisseurs, et comme ce mode de transport donne à la matière une certaine uniformité, l'huile brute se vend presque exclusivement en Amérique d'après la quantité et non d'après la qualité. Toutefois, dans certaines contrées et en outre lorsqu'il s'agit de forer de nouveaux puits, ou d'exploiter de nouveaux gisements d'huile, le pétrole brut est essayé au point de vue de sa

valeur. Cet essai peut se faire par la détermination du poids spécifique ou par distillation fractionnée d'après le poids spécifique ou le point d'ébullition des divers fractionnements. L'odeur et la couleur ne servent qu'exceptionnellement pour l'appréciation de la valeur.

Fabrication. — Le raffinage du pétrole brut consiste, comme on sait, principalement en une distillation, pendant laquelle chaque fraction est séparée d'après son poids spécifique. Le poids spécifique des huiles qui passent à la distillation est déterminé pendant tout le temps que dure l'opération; la température du liquide en ébullition fournit aussi des indications sur les produits distillés. Pendant la purification du produit principal de la distillation, c'est-à-dire le traitement de l'huile à brûler par l'acide sulfurique et la soude caustique, on ne procède pas à de nouveaux essais, à moins qu'on ne détermine la valeur des produits chimiques employés dans le traitement.

Produit. — Parmi les produits qui sont obtenus par le raffinage du pétrole brut, l'huile à brûler surtout est soumise à un examen approfondi. Cet examen est fait non seulement par le producteur, mais encore et surtout par le commerçant et le consommateur. On examine la manière dont l'huile se comporte avec l'acide sulfurique concentré, ainsi que la couleur, l'odeur, la teneur en acide et le poids spécifique de l'huile raffinée; on procède aussi fréquemment à un essai par distillation. Mais l'essai du pétrole au point de vue de son inflammabilité est le plus important, et l'on a proposé dans ce but un grand nombre de méthodes et d'appareils dont quelques-uns ont aussi pénétré dans la pratique. On essaie plus rarement l'huile au point de vue de son pouvoir éclairant et de sa facilité à monter dans la mèche. Parmi les autres produits, les huiles lourdes employées en grande quantité pour le graissage, les huiles lubrifiantes, sont depuis peu l'objet d'un essai au point de vue de leur poids spécifique, de leur pureté et de leur valeur pour le graissage.

Matière première. Pétrole brut. — (Huile minérale brute, huile de montagne, huile de roche, huile de pierre, naphte, etc.) Voy. aussi *Fabrication*.

Poids spécifique. — Cette détermination se fait exclusivement à l'aide de l'*aréomètre*, ordinairement à l'aide d'un *aréomètre avec échelle Baumé*, plus rarement avec l'échelle des poids spécifiques, l'eau étant prise comme unité. Il est de règle de considérer les huiles spécifiquement les plus lourdes comme ayant le moins de valeur; toutefois on ne peut comparer sous ce rapport que les huiles d'un même district; les huiles ayant un même poids spécifique, mais provenant de districts différents, ne sont pas équivalents au point de vue de leurs propriétés, de leur valeur et de leur rendement en huile à brûler. Tandis que, par exemple, une huile de Pennsylvanie d'un poids spécifique de 0,855 n'a déjà plus que peu de valeur et ne fournit au raffinage que peu d'huile à brûler, une huile d'un poids spécifique égal appartient aux meilleures sortes d'huiles brutes du Caucase et fournit un bon rendement en huile à brûler. Il suit de là que les huiles brutes des différents districts doivent posséder une constitution chimique différente, ce qui a été bien souvent constaté par l'analyse chimique. *Chandler* indique que pour l'huile brute d'Amérique la teneur relative en carbone augmente avec la densité.

Toutefois les poids spécifiques des huiles d'un seul et même district varient

également dans des limites étroites, d'après la situation locale et la profondeur du puits. Les règles générales d'après lesquelles la densité varie avec la profondeur des puits ne peuvent pas encore être établies; cependant on a constaté dans des forages effectués dans le district de Bradford et en Galicie que les huiles extraites d'une grande profondeur sont ordinairement plus fluides.

Le poids spécifique des huiles de Pennsylvanie varie entre les limites extrêmes de 20 à 50° Baumé; cependant on en rencontre rarement qui offrent ces densités extrêmes; l'huile que l'on fournit aux raffineries varie ordinairement entre 40 et 48° (0,820 à 0,782); seule, l'huile du district de Bradford est plus lourde. L'huile brute du Canada, qui est plus lourde et a moins de valeur que celle de la Pennsylvanie, pèse 50 à 45°; celle de la Virginie occidentale, 26 à 50°, rarement 40°; l'huile de la région du Kentucky-Tennessee est encore plus lourde. L'huile de Californie, qui correspond à l'huile brute du district de Bradford nouvellement exploité en Pennsylvanie, marque de 59 à 41°. D'après Lissenko, le poids spécifique du pétrole brut des environs de Baku est de 51 à 54° (0,875 à 0,860); mais dans ce cas, suivant la couleur de la matière, il se produit des variations très notables dans la densité. D'après Strippelmann, les densités des naphthes de couleur foncée ordinaires, mais ayant une valeur moindre, varient entre 15 et 55° (0,970 à 0,855) et celles des variétés plus claires entre 50 et 55° (0,785 à 0,772). Les huiles de Galicie ont également des densités différentes selon la situation des sources. Strippelmann indique comme limites extrêmes des poids spécifiques des huiles de montagne de la Galicie orientale 48 et 58° (0,950 et 0,750), de la Galicie occidentale 25 et 55° (0,910 et 0,762); tandis que, d'après lui, la densité des premières varie généralement entre 50 et 40° (0,879 à 0,829), celle des secondes entre 50 et 45° (0,879 à 0,807). Il paraît que l'huile minérale récemment extraite en Italie n'a qu'une densité de 44° Baumé. Le pétrole allemand (Hanovre) varie de 27 à 56°, mais descend aussi à 48° Baumé.

Distillation fractionnée. — Lorsqu'il s'agit de se rendre compte de la qualité d'un pétrole de nouvelle provenance, la détermination du poids spécifique ne saurait dans tous les cas être suffisante. Comme tous les pétroles sont des mélanges d'hydrocarbures très nombreux et très différents, dont les proportions relatives dans chaque variété semblent être extrêmement différentes et, dans tous les cas, ne sont soumises à aucune loi, une huile spécifiquement plus lourde peut en effet dans certaines circonstances donner de meilleurs résultats au raffinage qu'une huile spécifiquement plus légère. Cependant l'expérience a appris que généralement il n'en est pas ainsi, car en général les huiles spécifiquement les plus lourdes sont aussi celles qui ont le moins de valeur; les essais par distillation fournissent seuls des données certaines sur le rendement en huile à brûler. Dans ces essais, on divise le produit distillé en dixièmes, et même en centièmes lorsqu'il s'agit d'expériences très précises, et l'on détermine le point d'ébullition et le poids spécifique de chaque partie, ou ce dernier seulement, comme c'est le cas le plus fréquent. Ou bien — et ceci est le cas ordinaire — on distille seulement d'après le point d'ébullition ou le poids spécifique du produit distillé et l'on détermine les proportions des fractions qui passent entre certaines limites du point d'ébullition ou de la densité.

Distillation d'après le point d'ébullition des fractions. — L'appareil dont on se

sert est un ballon à long col, d'une capacité d'au moins 1 litre, qui est en communication, à l'aide d'un tube de dégagement, avec un réfrigérant de Liebig, et est chauffé à feu nu. Un thermomètre plonge dans la partie supérieure du col du ballon ou est fixé dans un ajutage en verre comme ceux dont on se sert pour la détermination des point d'ébullition. On entretient d'abord une vive ébullition, puis, vers la fin de la distillation de la fraction qui renferme l'huile à brûler, on ne fait plus bouillir que très doucement, car si l'on veut séparer aussi complètement que possible tous les produits à point d'ébullition moins élevé, par conséquent tout ce qui doit être compté comme huile à brûler, des parties qui restent et qui entrent difficilement en ébullition, il est nécessaire de maintenir le liquide en légère ébullition à la température limite (270 à 500°), tant qu'il passe encore à la distillation des quantités appréciables de liquide. Si l'on faisait bouillir très vivement, on dépasserait rapidement ce point et il resterait alors dans le ballon des quantités relativement considérables de fractions à point d'ébullition bas avec les parties bouillant à une température plus élevée. Si l'on veut aussi soumettre à une distillation fractionnée le résidu des pétroles bruts bouillant au-dessus de 270° ou de 500, on doit vider le contenu du ballon dans une cornue, car il est impossible, en raison de la hauteur que doivent parcourir les vapeurs, de distiller les derniers produits dans un ballon à long col sans grande décomposition.

Les limites des températures entre lesquelles on recueille l'huile à brûler sont en général très arbitrairement choisies. Suivant la qualité de l'huile, on peut désigner comme huile à brûler les fractions passant entre 150 et 270° ou 140 et 290°, et même jusqu'à 500°. La qualité du produit distillé est le seul critérium pour la fixation des températures limites. De toutes manières, on ne doit pas distiller une quantité des parties à point d'ébullition bas telle que l'inflammabilité (voy. plus loin page 142) de la fraction s'abaisse trop, et d'un autre côté les huiles lourdes ne doivent pas passer dans une proportion telle que la combustibilité et le pouvoir éclairant de l'huile en souffrent. Une règle générale pour cet objet ne peut être établie en raison des variations dans la composition des huiles des différentes provenances; en général, on s'en tiendra, dans les essais par distillation effectués sur des huiles de districts déterminés, aux températures (voy. page 158 et suiv.) observées dans la distillation en grand de ces huiles. En pesant ou mesurant chaque fraction, on pourra établir la teneur centésimale en volume ou en poids de l'huile brute. Ordinairement, on se contente d'une séparation en trois fractions. On désigne les produits les plus légers, passant depuis le commencement jusqu'à 140 ou 150°, sous le nom de *naphte brut*, d'*essence*, d'*ether de pétrole*, etc.; les huiles distillant à partir de ce point jusqu'à 270 ou 500° portent les noms d'*huile éclairante*, d'*huile à brûler*, de *kérosène*, de *pétrole à brûler*, d'*huile pétrosolaire*; et le résidu restant dans le ballon au-dessus de cette température est appelé *résidu* ou *goudron d'huile brute*. Si l'on distille ce résidu à part, à une température plus élevée, on en tire les huiles lourdes de pétrole appelées aussi *huiles à paraffine*, huiles distillant jusqu'à ce que le résidu commence à se décomposer avec production d'épaisses fumées, et de l'*asphalte* ou *coke*, résidu restant dans la cornue. On donnera plus loin (Fabrication, p. 156) des indications sur la quantité de chaque fraction que

doivent produire les huiles des différentes provenances. On y trouvera aussi les températures limites que l'on doit observer, lorsque les fractions recueillies doivent elles-mêmes être fractionnées.

[Lorsqu'on a à faire de fréquents essais par distillation, on peut se servir avec avantage de l'appareil suivant, construit par *Regnault*. A (fig. 50) est une petite chaudière cylindrique, en cuivre, d'une capacité de 300 C. C. et munie d'une tubulure *a*, dans laquelle on introduit un thermomètre *T*, en le disposant de façon que le degré 50 se trouve au-dessus de la tubulure; par le col *bc*, la chaudière communique avec un réfrigérant vertical en laiton *B*, formé d'un cylindre terminé à ses deux extrémités par les cônes *e* et *f*, sur lesquels sont soudés les tubes *ei* et *fg*. Ce réfrigérant est fixé dans un vase cylindrique en fer-blanc *D*, dans lequel on fait arriver l'eau destinée à refroidir. A la partie inférieure de *D* se trouve le tube à entonnoir *on*, qui amène l'eau froide, et à la partie supérieure le petit tube *p* pour l'écoulement de l'eau. *d* est un petit tube soudé au réfrigérant *B*; il traverse la paroi du cylindre *D*, auquel il est également soudé; c'est dans ce tube que pénètre le col *bc* amenant les vapeurs de la chaudière. *pp* est un trépied, auquel est fixée une plaque de fer-blanc horizontale, sur laquelle on place une petite boîte contenant des tubes *F*, pour recueillir les produits de la distillation. Pour faire une expérience, on mesure avec une pipette 100 C. C. de l'huile brute à essayer, on les verse dans la chaudière et on procède comme il a été dit plus haut. Si les tubes *F* sont gradués, on peut immédiatement mesurer le volume de chaque fraction, et si l'on a noté sur le verre le poids des tubes, on peut, par une pesée, connaître le poids total de chacun, et en retranchant le poids du tube vide, trouver celui de la fraction.]

Distillation d'après les poids spécifiques des fractions. — On opère dans le même appareil et en observant les mêmes précautions que pour la distillation précédente; seulement, on verse ou l'on reçoit directement les produits distillés dans une éprouvette en verre et on en détermine immédiatement le poids spécifique en y plongeant un aréomètre Baumé. Les huiles les plus légères passent en premier lieu, ensuite les plus lourdes, et on peut recueillir chaque fraction dans des limites déterminées de poids spécifiques et en déterminer le volume ou le poids. Leur division et leur dénomination sont les mêmes que dans la distillation d'après le point d'ébullition. Les huiles de différentes provenances ne concordent que peu ou pas du tout dans cet essai de distillation, car les fractions de différentes sortes d'huiles ayant le même point d'ébullition ont des poids spécifiques différents. Le fractionnement de 100 à 125°, par exemple, est

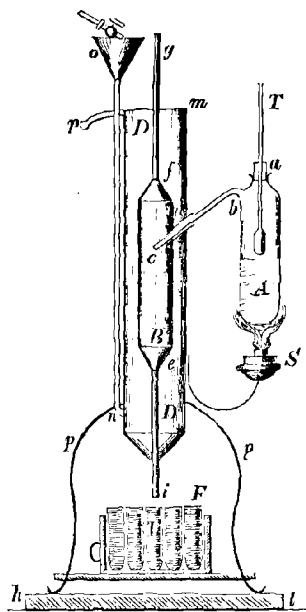


Fig. 50. Appareil de *Regnault* pour la distillation fractionnée des pétroles bruts.

avec les huiles du Caucase spécifiquement plus lourd que le fractionnement de 125 à 150° et même de 150 à 170° du pétrole de Pennsylvanie. C'est pourquoi on a établi, dans chaque district de pétrole, relativement aux poids spécifiques des fractions données par la distillation, des règles différentes, en rapport avec la diversité de la nature de l'huile brute. Les huiles de Pennsylvanie, par exemple, sont, comme dans le raffinage de l'huile brute, séparées en les fractions suivantes : 1° *Naphte brut*, passant à la distillation entre 95 et 62° Baumé; 2° *Huile à brûler*, commençant à distiller avec un poids spécifique de 62° Baumé jusqu'au poids spécifique de 40 à 58°; 3° *Huile à paraffine*, de 58 à 25° Baumé. Pour plus de détails sur les huiles brutes d'autres provenances, voyez plus loin (Fabrication, page 136).

La quantité que l'on peut obtenir de chaque fraction est aussi très différente dans chaque contrée, par suite de la différence de composition des huiles brutes. La valeur de l'huile dépend en grande partie de la proportion du deuxième fractionnement, l'huile à brûler. Le rendement des bonnes huiles de Pennsylvanie est de 55 à 70 et même jusqu'à 80 p. 100 d'huile à brûler; celles du Caucase n'ont qu'un rendement moyen de 33 p. 100 et celles de Galicie d'environ 50 p. 100. Les huiles brutes d'un seul et même district fournissent même une proportion variable de chaque fraction. On trouvera plus loin des renseignements à ce sujet (voy. Fabrication, page 136). Les proportions relatives de chaque fraction diffèrent aussi suivant le mode de distillation, et c'est ainsi que s'expliquent les résultats différents obtenus sous ce rapport par différents analystes. *Chandler*, par exemple, a trouvé dans la distillation fractionnée d'une même huile brute de Pennsylvanie : une fois 15,5 p. 100 de naphte brut (composé de 1,5 de gasoline, 10 de naphte et 4 de benzine) et 55 p. 100 d'huile à brûler; une autre fois, 20 p. 100 de naphte brut et 66 p. 100 d'huile à brûler; ainsi dans le second essai le rendement en produits plus légers s'est augmenté au détriment du rendement en huiles lourdes. Les qualités du second fractionnement au point de vue de l'inflammabilité, de la combustibilité et du pouvoir éclairant constituent le critérium le plus important pour la détermination des limites de poids spécifiques que l'on doit observer dans la distillation. D'après ce qui a été dit, la quantité de l'huile lourde doit également être très variable (elle varie de 10 à 50 p. 100 pour l'huile de Pennsylvanie); il est de même pour le résidu (5 à 4 p. 100 dans la fabrication en grand). En outre, il se produit, dans la distillation, une perte de 5 p. 100 environ par volatilisation.

Essai de l'huile brute au point de vue de sa teneur en paraffine. — On l'effectue dans quelques localités pour s'assurer s'il est avantageux de traiter pour paraffine les résidus de la distillation. Les méthodes employées à cet effet se rapprochent autant que possible de celles en usage dans la fabrication en grand de la paraffine, c'est-à-dire que l'on distille d'abord les parties qui passent le plus facilement, puis on refroidit le résidu au-dessous de 0°. La paraffine séparée est desséchée dans du papier à filtrer, pressée et pesée. Plusieurs huiles brutes donnent, sans distillation préalable, un dépôt de paraffine lorsqu'on les refroidit fortement; toutefois la proportion de paraffine ainsi obtenue ne fournit pas d'indications suffisantes pour une fabrication éventuelle en grand, car la grande quantité d'hydrocarbures liquides qui existe encore maintient en solution une

partie de la paraffine, même à une basse température. Quelques variétés d'huiles brutes n'en renferment même pas des quantités appréciables; beaucoup au contraire en contiennent jusqu'à 5 p. 100; la teneur en paraffine ne s'élève qu'exceptionnellement jusqu'à 40 p. 100.

[**Détermination de la valeur des huiles minérales brutes (pétrole et huile de schiste) à l'aide de l'appareil de H. Deville.** — Lorsqu'il s'agit de déterminer la valeur des huiles minérales brutes en vue de la perception de l'impôt, on se sert de l'appareil que *H. Deville* a fait construire spécialement pour cet usage. Cet appareil se compose de six pièces : 1° Un ballon, dont le col est marqué de deux traits, à côté desquels se trouvent gravés les mots *pétrole* et *schiste*; 2° Un alambic et un serpentín réunis par un raccord à vis; 3° Une éprouvette graduée de manière à indiquer, par de grands traits en centièmes et par de petits traits en demi-centièmes, les proportions de matières imposables contenues dans les huiles essayées; 4° Un aréomètre divisé en dix degrés correspondant aux degrés de température de l'huile qu'on doit recueillir; 5° Un thermomètre; 6° Une lampe à alcool dont la mèche s'allonge ou se raccourcit au moyen d'une vis.

a. Pétrole brut. — La détermination de l'huile imposable que peut fournir un pétrole brut est effectuée de la manière suivante : On remplit le ballon de pétrole brut jusqu'au trait marqué *pétrole*, on en verse le contenu dans la cucurbite de l'alambic par la tubulure et on laisse tomber les gouttes qui sortent du ballon pendant un quart de minute environ. Cela fait, on ajuste la cucurbite au serpentín au moyen du raccord, en vissant à fond les deux pièces l'une contre l'autre. On verse ensuite dans le serpentín, et jusqu'en haut, de l'eau dont la température ne doit jamais dépasser 16° ni être inférieure à 9°. A prèsavoir placé l'éprouvette graduée au-dessous de l'orifice inférieure du serpentín, de façon à y recevoir l'huile qui va s'écouler, on introduit dans l'éprouvette l'aréomètre préalablement mouillé avec l'huile provenant d'une opération antérieure. On met alors sous la cucurbite la lampe à alcool dont la mèche doit avoir peu de longueur, pour que la distillation s'effectue lentement et que la condensation ait lieu dans le serpentín à une température de 16 à 18°, afin d'éviter les pertes de la matière la plus volatile. En général, la distillation ne doit pas être faite en moins de 10 ou 12 minutes, et si la température est très élevée, il sera bon de plonger l'éprouvette dans un vase plein d'eau froide à 16° au plus. On laisse l'éprouvette s'emplier de l'huile distillée, d'abord jusqu'à ce que l'aréomètre se détache du fond, puis jusqu'à ce qu'il vienne affleurer dans le liquide au point marqué 20° et un peu au-dessus. On enlève l'éprouvette et on la remplace par un verre à pied dans lequel on laisse couler 8 à 10 C. C. du liquide distillé, puis on éteint la lampe. On soulève alors l'aréomètre en le laissant toujours placé au-dessus de l'éprouvette pour qu'aucune goutte ne se perde, et on agite vivement le liquide huileux de manière à mélanger toutes les couches. Quand le thermomètre a pris la température du liquide, on l'enlève en essuyant la goutte qui tend à s'en détacher sur les parois de l'éprouvette et on lit la température. On remet alors dans le liquide l'aréomètre qui marque 20° et un peu plus, puis on verse goutte à goutte dans l'éprouvette l'essence plus lourde contenue dans le verre à pied substitué à l'éprouvette, jusqu'à ce que l'aréomètre marque exactement le même degré que le thermomètre. Enfin, on enlève l'aréomètre en

essuyant la goutte sur les parois de l'éprouvette, et on lit la division à laquelle affleure le liquide; le nombre de divisions et de demi-divisions marqué sur l'éprouvette donne immédiatement le nombre de kilogrammes ou de demi-kilogrammes d'huile que renferment 100 kilogrammes du pétrole essayé. — Avant d'introduire le thermomètre dans la liqueur distillée, il faut le mouiller avec de l'essence d'une opération antérieure, en ayant soin d'en essuyer la goutte sur les parois du vase contenant le liquide. L'opération entière dure donc un quart d'heure au moins.

b. Huile de schiste brute. — La détermination de l'huile imposable dans une huile de schiste brute se fait de la même manière. Les seules différences consistent en ce que : 1° Il faut remplir d'huile de schiste le ballon jusqu'au trait marqué *schiste*; 2° Il faut donner de 1 à 2 centimètres de longueur à la mèche de la lampe à alcool, la distillation se faisant moins facilement et à une température plus élevée; 3° Il faut employer l'aréomètre destiné spécialement au schiste.

Nettoyage de l'appareil. — Pour nettoyer la cucurbite, on en rejette le contenu jusqu'à la dernière goutte pendant que l'appareil est encore très chaud, puis on lave deux ou trois fois avec de l'alcool et on sèche sur une plaque chaude ou sur la lampe elle-même. Pour le serpent, il suffit de souffler dans son intérieur trois ou quatre fois pour chasser la petite quantité d'eau ou d'huile qu'il contient.]

Fabrication (voyez aussi *Matières premières*). — Le raffinage du pétrole brut consiste, comme l'on sait, en une distillation, qui sépare les diverses fractions soit d'après la température de l'huile bouillante ou des vapeurs qui se dégagent, soit d'après le poids spécifique des parties qui distillent. On emploie généralement le second procédé, en le combinant cependant quelquefois avec l'observation de la température du liquide bouillant. D'après *Höfer*, on emploie dans les grands alambics à distillation des raffineries américaines deux thermomètres, l'un à la partie supérieure, l'autre au fond de la chaudière, de telle sorte que l'on connaisse la température de l'huile bouillante à la partie supérieure et à la partie inférieure. Le poids spécifique de l'huile qui distille est continuellement observé à l'aide d'un aréomètre à échelle Baumé, plongé dans une éprouvette dans laquelle s'écoule le produit distillé refroidi. Dès que la densité de l'huile s'abaisse au-dessous d'un certain degré, on la dirige dans un autre réservoir et on la sépare ainsi en naphte brut, huile à brûler, etc. La séparation du naphte brut obtenu par la première distillation, en les produits de différents poids spécifiques et de différente volatilité qui y sont renfermés, a lieu par rectification dans un alambic particulier, chauffé directement ou indirectement par la vapeur. La fabrication est aussi dans ce cas conduite d'après la température du liquide bouillant et le poids spécifique du produit distillé. On peut dire la même chose au sujet du résidu qui reste après la distillation complète de l'huile à brûler; seulement, dans ce cas particulier, on recommande d'opérer dans de petits appareils distillatoires, car dans les grandes chaudières que l'on emploie dans la première distillation, l'espace dans lequel montent les vapeurs serait trop grand, ce qui occasionnerait une trop forte décomposition des vapeurs difficilement volatiles.

Le rendement en huile à brûler dépend, dans la distillation en grand comme

dans l'essai en petit, de l'ébullition plus ou moins vive à laquelle l'huile est maintenue, et les indications données précédemment conviennent également pour la fabrication. Ainsi, on ralentit le chauffage et par suite l'ébullition vers la fin du fractionnement qui fournit l'huile à brûler et le tout est maintenu à la température limite tant qu'il passe encore des quantités appréciables d'huile légère. Il se produit dans ce cas ce phénomène remarquable, que vers la fin, par suite d'une ébullition plus douce, et malgré la température plus élevée de l'huile bouillante, il passe de nouveau des produits spécifiquement plus légers après les huiles spécifiquement plus lourdes. La densité des produits passant à la distillation à des températures déterminées de l'huile bouillante de Pennsylvanie est indiquée par la table suivante, donnée par Höfer :

DENSITÉS DU PRODUIT DISTILLÉ Degrés Baumé	TEMPÉRATURE DE L'HUILE BOUILLANTE	
	à la surface	près du fond
Commencement de la distillation.	75,9	75,9
80	76,7	95,3
75	98,9	98,9
70	115,5	132,2
65	126,7	145,3
60	148,9	173,9
55	185,0	185,0
50	218,5	204,4
45	301,7	315,5
40	343,3	360,0
40	—	368,5
41	523,9	—
45,5	—	398,9
44	510,0	—
47	521,1	—
50	287,8	382,2
45	—	393,3
45	—	398,9

Les nombres donnés dans cette table ne s'appliquent pas à des huiles autres que celles de Pennsylvanie; car les points d'ébullition aussi bien que les densités des différentes fractions diffèrent d'une manière notable dans les huiles brutes des différentes régions, et par suite les poids spécifiques moyens des huiles à brûler de diverses provenances sont très variables et ne peuvent pas être comparés entre eux. Les causes de ce phénomène ont déjà été indiquées à propos de l'essai de la matière première. En Pennsylvanie, on compte en général, pour une élévation de température de 5°,5, sur une augmentation de 1°B.; toutefois il se produit bien des variations en plus ou en moins. Dans les raffineries de Galicie, 1° B. correspond à une différence de température de 4°.

Il est évident que, comme dans les essais de l'huile par distillation, les *rendements* varient beaucoup dans le traitement en grand d'une même huile brute, suivant la manière dont l'opération est conduite. Le rendement en huile à brûler peut être élevé au détriment du rendement en naphte et en huile lourde, mais seulement dans une certaine limite, que l'on ne peut dépasser sans que l'huile à brûler devienne pas trop inflammable et dangereuse, par suite d'une trop grande teneur en naphte, ou bien sans que sa combustibilité et son pouvoir éclairant soient trop faibles, par suite d'une trop grande proportion d'huile lourde.

L'*huile de Pennsylvanie* fournit de 5 à 20 p. 100 de naphte brut marquant de 66 à 87° Baumé et bouillant de 50 à 150°, et 55 à 70 p. 100 d'huile à brûler marquant de 58 à 48° B. On peut dans certaines circonstances obtenir jusqu'à 80 p. 100 d'huile à brûler par la distillation d'huiles exceptionnellement bonnes, ou bien aussi de variétés de mauvaise qualité, mais alors au détriment de la qualité et du rendement en huiles à paraffine. (D'après *Gintl*, l'huile brute de Pennsylvanie ne contient que 41 p. 100 d'huile à brûler de première qualité.) Le résidu, d'après *Höfer*, n'est dans les raffineries américaines que de 3 à 11 p. 100; la perte par volatilisation est d'environ 5 p. 100.

L'*huile de la Galicie orientale* fournit, d'après *Strippelman*, *Gintl* et d'autres, 50 p. 100 d'huile à brûler de première qualité à environ 52° B., 20 p. 100 d'huiles très volatiles, jusqu'à 8 p. 100 de paraffine, 8 p. 100 de goudron, 10 p. 100 de résidu et 5 p. 100 de perte. L'*huile de la Galicie occidentale* donne 50 p. 100 d'huile à brûler de première qualité à 40° B., 10 p. 100 d'huiles très volatiles, 10 p. 100 d'huiles lourdes et 10 p. 100 de goudron. D'après les renseignements fournis directement à l'auteur, on obtient des huiles d'éclairage jusqu'à 48° B.

L'*huile brute de Russie* (Baku et ses environs) donne au raffinage 55 p. 100 d'huile à brûler (kérosène) marquant en moyenne 42° B. (poids spécifique 0,820). Les huiles du district du Caucase ont du reste, d'après *Strippelman*, une teneur très variable en huile à brûler: dans le district de Tiflis, par exemple, elle est de 22 p. 100; dans la région de Kuban, de 40 à 46 p. 100; l'huile brute de Balachana contient 40 p. 100 de kérosène (cette dernière fournit en outre 5 p. 100 de paraffine et 40 à 45 p. 100 de résidu).

L'*huile du Canada* donne 55,8 p. 100 d'huile à brûler à 42 B., 12,5 p. 100 de naphte brut à 62° B., 45,7 p. 100 d'huiles de graissage, 3 p. 100 de paraffine, 5,2 p. 100 de coke et 1,8 p. 100 de perte (*Hirzel*). D'après *Redwood*, on obtient dans les raffineries du Canada un rendement de 50 p. 100 en huile à brûler.

Pétrole brut de Moldavie: 35,8 p. 100 d'huile à brûler de première qualité, 50,1 p. 100 d'huile à brûler de deuxième qualité. Celle de la *Valachie*: 40 p. 100 d'huile de première qualité et 20 p. 100 d'huile de deuxième qualité (*Gintl*). D'après *Strippelmann*, le rendement en huile à brûler de première qualité de l'huile brute de *Roumanie* varie entre 55 et 40 p. 100.

Pétrole brut allemand: de *OEdesse* (Hanovre), 15 p. 100 de benzine, 51 p. 100 d'huile à brûler à 48° B., 55 p. 100 d'huiles lourdes; de *Sehnde*, 20 p. 100 d'esprit de pétrole, 60 p. 100 d'huile à brûler, 15 p. 100 d'huile de graissage, 2 à 3 p. 100 de paraffine (d'après *Strippelmann*); de *Schawbwiller* (Alsace), 4,8 p. 100 d'essence, 1,4 p. 100 d'huiles légères, 17,1 p. 100 de photogène, 25,5 p. 100 d'huile

solaire, 33,6 p. 100 d'huile à graisser et de paraffine, 10,7 p. 100 de résidu (*Baeyer*).

Le *pétrole brut d'Italie* ne fournit à la distillation que des huiles lourdes, qui sont employées pour la préparation du gaz et le graissage des machines.

Huile de Rangoon (Birmanie): 41 p. 100 d'huile à brûler, 40 p. 100 d'huile de graissage, 6 p. 100 de paraffine. Le *pétrole brut du Japon* donne, paraît-il, un rendement de 90 p. 100 d'huile à brûler.

Produit. — Parmi les produits du raffinage du pétrole brut, l'*huile d'éclairage* ou *huile à brûler* est principalement soumise à un essai aussi bien par le fabricant que par le commerçant et le consommateur. Cet essai porte sur la couleur, l'odeur, la teneur en substances oxygénées, notamment en matières résineuses, la teneur en acide, le poids spécifique, le point d'ébullition, l'inflammabilité, la facilité avec laquelle l'huile monte dans la mèche, la combustibilité et le pouvoir éclairant. Les *produits secondaires*, particulièrement le naphte et les huiles légères qu'on en retire, ainsi que les huiles lourdes, sont essayés au point de vue de leur pureté, de leur point d'ébullition, etc.

Huile à brûler (huile d'éclairage, pétrole purifié, huile de terre, huile de roche, huile de montagne, huile pétrosolaire, oléoline, kérosène, huile astrale, standardoil, etc.)

Couleur. — Elle doit être blanche ou jaune clair; les bonnes huiles ont en outre un reflet bleuâtre. Une couleur jaune accentuée indique une purification insuffisante ou l'addition d'huiles de moindre valeur, particulièrement d'huiles lourdes.

Odeur. — Elle ne doit être que faible et non pénétrante et désagréable. L'odeur repoussante de beaucoup d'huiles à brûler du commerce provient d'éléments de l'huile brute qui n'ont pas été éliminés par le raffinage.

Action de l'acide sulfurique concentré. — Le pétrole, mélangé et agité énergiquement avec un égal volume d'acide sulfurique concentré d'un poids spécifique de 1,55, ne doit pas, après séparation des deux liquides, avoir une couleur plus foncée, mais plutôt une teinte plus claire. L'acide sulfurique doit tout au plus se colorer en jaune, non en brun ou en brun noir. Une coloration foncée indique également un raffinage insuffisant, par suite duquel certains composés oxygénés résineux restent mélangés à l'huile. Lorsque le *pétrole a été falsifié* avec des produits de la distillation des lignites, de la tourbe, de la résine, etc., il se produit une élévation de température de 20 à 50°; lorsqu'on le mélange avec de l'eau, l'huile ne se sépare que lentement et fréquemment colorée et impure. L'élévation de température avec du pétrole pur est tout au plus de 5° et la séparation après addition d'eau s'effectue rapidement.

Teneur en acide. — On sait que pour raffiner le pétrole on le mélange avec de l'acide sulfurique concentré, qu'on élimine ensuite par différents procédés de lavages. Si, par suite d'une purification insuffisante, il reste un peu d'acide sulfurique, l'huile brûle avec une flamme trouble et développe des vapeurs désagréables et dangereuses. Pour reconnaître l'acide sulfurique, on agite l'huile avec de l'eau, on sépare les deux couches et l'on ajoute à la couche aqueuse un peu de chlorure de baryum. La présence de l'acide sulfurique est indiquée par un trouble ou un précipité. Il est préférable d'agiter avec une solution étendue de

carbonate de sodium pur, au lieu d'eau; après la séparation de l'huile et de l'eau, on acidule avec l'acide chlorhydrique et l'on ajoute une solution de chlorure de baryum. On peut employer; pour reconnaître un acide quel qu'il soit, toutes les méthodes dont on se sert dans le même but pour les huiles grasses (voyez Chap. XII).

Poids spécifique. — Il a une grande importance pour apprécier la qualité de l'huile à brûler; en effet, les huiles dont le point d'ébullition est peu élevé ayant en général un poids spécifique moindre que les huiles moyennes, un poids spécifique trop faible indiquera un mélange avec de pareilles huiles et par suite une trop grande inflammabilité. Un poids spécifique trop élevé dénote au contraire une séparation insuffisante des huiles lourdes, à point d'ébullition élevé du pétrole brut, par suite de laquelle la combustibilité et le pouvoir éclairant se trouvent diminués. Toutefois, on ne peut pas, pour juger de la qualité d'une huile à brûler, se baser uniquement sur le poids spécifique, car en mélangeant des proportions convenables d'une huile d'un poids spécifique exact avec des huiles légères et lourdes, on peut lui conserver sa densité tout en lui faisant perdre cependant beaucoup de sa qualité. On peut même produire, par un mélange approprié d'huiles très légères avec des huiles très lourdes, une huile d'un poids spécifique moyen, qui toutefois n'est pas propre à la consommation dans les lampes à pétrole.

Dans les raffineries, on se sert généralement de l'aréomètre Baumé pour la *détermination du poids spécifique*. Dans le commerce, au contraire, on emploie aussi bien cet instrument qu'un aréomètre avec échelle des poids spécifiques. Tous deux ne donnent naturellement des indications exactes qu'à la température pour laquelle ils sont gradués.

L'*huile à brûler de Pennsylvanie* ne doit pas avoir à 15° un poids spécifique inférieur à 0,795 ni supérieur à 0,840 (*J. Lawrence Smith*). Toutefois il existe des huiles d'éclairage américaines qui sont légères, sans présenter en même temps une trop grande inflammabilité. Le poids spécifique de l'excellente huile astrale, par exemple, n'est que de 0,788, à 14° (*Lissenko*); celui de l'huile impériale de la raffinerie de Korff de 0,786; d'autres indiquent pour le poids spécifique de bonnes huiles américaines 0,780 à 0,810 (*Albrecht*). En général le poids spécifique des huiles des meilleures marques américaines est en moyenne 0,800.

Les *kérosènes de Russie* (Baku) sont généralement plus lourdes que les américaines. Le poids spécifique est 0,800 à 0,840; celui des meilleures sortes est en moyenne 0,820 (*Lissenko*). Les *huiles d'éclairage du pétrole brut de Galicie* ont un poids spécifique bien différent, suivant l'huile brute dont elles dérivent et le procédé de distillation employé : 0,790 à 0,885 (*Strippelmann*); en moyenne le poids spécifique est d'environ 0,820.

Essai par distillation. — On y a rarement recours et seulement dans des cas douteux; lorsqu'il s'agit de reconnaître une addition assez forte d'huiles légères ou lourdes, il fournit des indications importantes. C'est même le seul moyen qui permette de reconnaître les mélanges d'huiles légères et d'huiles lourdes. L'auteur a constaté que l'on peut obtenir, en mélangeant ensemble des huiles trop légères avec des huiles trop lourdes, comme aussi avec des huiles d'éclairage

rage ordinaires, des produits dont le point d'inflammation est tout à fait normal, car le point d'inflammation abaissé par les huiles trop légères est relevé dans la même proportion par les huiles lourdes. De pareils mélanges ne peuvent pas se reconnaître par la détermination du point d'inflammation, et l'essai par distillation fournit seul les indications nécessaires. On l'effectue dans une cornue ou mieux dans un ballon à long col. Naturellement, il faut avoir soin de bien refroidir, et pour des essais comparatifs il faut toujours soumettre à la distillation fractionnée des quantités égales (environ 500 gr.) dans les mêmes conditions (mode de chauffage, d'observation de la température), en ne faisant bouillir que modérément. Les produits de la distillation sont mesurés ou pesés.

On peut dans ce cas, comme dans l'essai du pétrole brut, ou dans la distillation en grand, *séparer chaque fraction d'après le poids spécifique*; mais le plus souvent on fait cette séparation d'après le point d'ébullition, en observant en même temps le poids spécifique des produits distillés. On sépare ordinairement en huiles légères (passant à la distillation entre 140 et 150°), huiles à brûler (distillant entre les limites extrêmes de 140 et 190° ou plus exactement entre les limites plus étroites de 150 et 170°) et en huiles lourdes (bouillant au-dessus de 270 ou 290°). Pour des essais plus rigoureux, on recueille des fractions de 25 en 25° ou de 20 en 20°, que l'on peut aussi obtenir en effectuant une ou deux rectifications. Cette séparation en petites fractions est nécessaire, car il n'est pas du tout indifférent que la fraction huile à brûler ne renferme que très peu de produits à point d'ébullition peu élevé et beaucoup de produits distillant au-dessus de 200-250° et inversement; dans les deux cas extrêmes la qualité de l'huile est mauvaise. La même chose s'observe lorsqu'il passe à la fois beaucoup d'huiles à point d'ébullition bas et élevé et presque pas d'huiles moyennes. Plus le produit renferme de ces dernières, ou plus les proportions des parties à point d'ébullition bas et élevé se répartissent d'une manière égale autour de l'huile moyenne, meilleure est la totalité de l'huile à brûler. Dans des essais approfondis on détermine aussi, outre le poids spécifique, le *point d'ignition* des fractions distillées. Comme exemple, nous citerons ici les résultats que *Biel* a obtenus dans des essais comparatifs avec les kérosènes américaines et russes. Il passe à la distillation :

PÉTROLE.

A la TEMPÉRATURE: de :	KÉROSÈNES D'AMÉRIQUE				KÉROSÈNES DE RUSSIE (BARC)				
	<i>Huile astrale</i> Densité = 0,785		<i>Standardoil</i> Densité = 0,795		A Densité = 0,817		B Densité = 0,803		
	P. 100	POIDS spécifique	TEMPÉRATURE d'ignition	P. 100	POIDS spécifique	TEMPÉRATURE d'ignition	P. 100	POIDS spécifique	TEMPÉRATURE d'ignition
100 à 125°	2,2	—	160°	—	—	—	2,6	0,765	160°
125 » 150°	—	—	—	44,4	0,744	160°	12,8	0,776	160°
150 » 170°	13,5	0,758	290°	9,8	0,760	290°	16,8	0,795	250°
170 » 190°	21,3	0,768	430°	8,3	0,770	430°	14,8	0,808	410°
190 » 210°	18,8	0,777	570°	6,0	0,778	590°	14,4	0,821	530°
210 » 230°	15,0	0,786	750°	5,6	0,786	750°	12,7	0,831	750°
230 » 250°	10,0	0,795	990°	8,6	0,796	1000°	7,5	0,840	980°
250 » 270°	9,2	0,806	1110°	7,6	0,808	1120°	7,0	0,850	1200°
270 » 290°	4,8	0,815	—	5,8	0,818	—	5,0	0,858	—
Reste	5,2	0,834	—	55,9	0,840	—	5,5	0,878	—

Le tableau suivant donne les proportions centésimales en produits très volatils (jusqu'à 150°), en huiles à brûler (de 150 à 270°) et en huiles lourdes (au-dessus de 270°) renfermées dans différentes huiles d'éclairage américaines et russes (*Biel*) :

NOMS DES HUILES	HUILES	HUILES	HUILES
	légères	à brûler	lourdes
Huile astrale	2,2	87,8	10,0
Standardoil.	14,4	45,9	59,7
Huile impériale (Korff à Brème).	5,5	80,0	14,0
Kérosène de Russie A	15,4	73,2	10,5
— — B	55,5	66,5	—
— — C	12,8	78,3	8,4
— — D	15,25	71,25	15,5

On voit par le premier des deux tableaux que les huiles d'éclairage russes, quoiqu'elles soient en général plus lourdes que les huiles américaines, renferment cependant une quantité égale ou supérieure de produits très volatils; ou bien que les fractions séparées dont le point d'ébullition est le même, ont pour les huiles russes un poids spécifique plus élevé que pour les huiles américaines. Ainsi, par exemple, les portions des kérosènes russes qui entrent en ébullition de 100 à 125° ne sont pas seulement plus lourdes que les portions de même point d'ébullition des huiles américaines, mais encore plus lourdes que les parties de ces dernières huiles bouillant de 125 à 150° et même en partie plus lourdes que celles bouillant de 150 à 170°. Pour cette raison, l'essai par distillation d'après les poids spécifiques seulement ne fournit pas de résultats applicables à la détermination de la valeur d'une huile d'éclairage. En général, on peut dire que du pétrole bien raffiné renferme au moins les deux tiers de son poids d'huile à brûler réelle (portion bouillant de 150 à 270°), tandis que pour les pétroles des meilleures marques cette proportion s'élève à quatre cinquièmes et au-dessus du poids de l'huile.

Dangers du pétrole. — Les explosions des lampes à pétrole sont souvent occasionnées par la mauvaise qualité de l'huile, sans parler d'un maniement imprudent ou de la construction défectueuse des lampes. Lorsque dans le raffinage du pétrole les huiles facilement volatiles, les essences de naphte, n'ont pas été séparées d'une manière suffisante, il en résulte une huile qui développe à la température ordinaire du local des vapeurs appréciables, qui se mélangent avec l'air dans la partie supérieure non remplie de la lampe et forment des mélanges explosifs. D'après *Chandler*, l'explosion la plus violente se produit lorsque 1 partie de vapeurs de pétrole se trouve mélangée avec 8 à 9 parties d'air; 1 partie d'air et 3 parties de vapeurs de pétrole produisent une légère détonation; 1 partie d'air et 1 partie de vapeurs de pétrole ne font plus du tout explosion. Les essais suivants, effectués par *White*, montrent à quel degré une

proportion minime de naphte abaisse la température à laquelle l'huile développe des vapeurs combustibles. Pour une huile, qui primitivement ne fournissait de gaz inflammables qu'à 45°, la température s'est abaissée pour une addition de naphte de :

1 p. 100	à 59°,4
2 —	à 53,3
5 —	à 28,2
10 —	à 15,0
20 —	à 4,4

La propriété que possède le pétrole de dégager, lorsqu'on le chauffe, des vapeurs combustibles qui, mélangées à l'air, font explosion, est désignée sous le nom d'*inflammabilité* (ou d'*explosibilité*), et le degré de température auquel ces vapeurs se développent en quantité telle qu'elles puissent prendre feu est le *point d'inflammabilité* (*flashing point*). Plus ce point est bas, plus l'huile présente de dangers dans son emploi pour l'éclairage et le chauffage.

On désigne sous le nom d'*ignibilité* du pétrole sa propriété de continuer à brûler une fois allumé et lorsqu'on le chauffe à une température déterminée ou *point d'ignition* (*burning point*). L'inflammabilité et le point d'inflammabilité doivent donc être distingués de l'ignibilité et du point d'ignition. Dans le premier cas, ce ne sont que les vapeurs qui se trouvent au-dessus de l'huile qui brûlent ou qui font explosion, mais la combustion ne se porte pas sur le pétrole qui n'a pas été suffisamment échauffé; dans le second cas, l'inflammation des vapeurs s'étend aussi à l'huile, qui continue de brûler à la surface. Le *point d'ignition* et le *point d'inflammabilité* ne peuvent pas, par suite, coïncider. L'expérience a en effet montré qu'ils diffèrent entre eux de 3 à 25°. Mais ordinairement le point d'ignition d'un pétrole n'est que de 3 à 12° plus élevé que son point d'inflammabilité.

Lorsqu'il s'agit d'essayer le pétrole au point de vue des dangers que peut présenter son emploi, il faut naturellement déterminer son degré d'inflammabilité, car le danger d'explosion résulte du dégagement de vapeurs combustibles et non pas uniquement de la combustibilité de l'huile liquide. On n'est pas encore d'accord jusqu'à présent au sujet de la fixation du minimum d'inflammabilité que le consommateur devrait exiger pour se mettre à l'abri des dangers d'incendie. Il faut naturellement que, dans le choix du degré de température, on tienne compte du degré de chaleur auquel l'huile peut être élevée lorsqu'elle est brûlée dans les lampes, et de toute façon cette dernière température doit se trouver encore au-dessous de celle qu'on pourra choisir pour le minimum d'inflammabilité. *Chandler*, dans ses essais avec 25 lampes et 78 sortes de pétrole pendant une série d'expériences de sept heures dans des chambres à 23° de température, a constaté que la température du pétrole dans les lampes à récipient en verre oscille entre 24,5 et 30°, dans les lampes à récipient métallique entre 24,5 et 38°, et que par conséquent la température de l'huile dans les lampes à récipient en verre — et ceci est le cas général — peut s'élever de 1,5 à 7° au-dessus de la température de la chambre. *Victor Meyer* a trouvé cette différence d'environ 3°, et *Bernstein* de 2 à 5°. Si donc on admet pour l'appartement une température exceptionnellement élevée de 28°, occasionnée en

hiver par un chauffage immodéré, en été par la chaleur du soleil, un minimum d'inflammabilité de 55° sera dans tous les cas suffisant, surtout si l'on songe que l'on brûle maintenant très souvent des huiles dont le point d'inflammabilité est de 20 à 22°.

Dans plusieurs pays il existe des *prescriptions sur le minimum d'inflammabilité*, toléré pour les huiles à brûler importées. Aux *États-Unis*, un contrôle est exercé à ce point de vue. D'après une convention entre les Compagnies qui exploitent le pétrole, on ne doit pas exporter d'huile dont le point d'inflammabilité soit au-dessous de 110° F. (45°,3 C.). La surveillance est exercée par le Produce-Exchange, qui a établi quatre inspecteurs dans ce but. Ceux-ci ont à essayer l'huile à exporter au point de vue de son point d'inflammabilité et sont responsables de la qualité de la marchandise. Une première inspection a lieu dans les grands réservoirs des raffineries, à la suite de laquelle on remplit les tonneaux et on les expédie au lieu de chargement. Avant le chargement, deux inspecteurs procèdent à un deuxième contrôle. On ouvre la bonde des tonneaux et l'on prend, à l'aide d'un siphon automatique en verre, qui plonge jusqu'au fond du tonneau, un échantillon pour l'examen de la couleur. On prélève ensuite des échantillons dans plusieurs tonneaux, on les réunit en un seul et on détermine le point d'inflammabilité (110° F.) et la température d'ignition. Lorsque les résultats ne sont pas satisfaisants, on prend un deuxième échantillon, qui est envoyé au City-Inspecteur. Sur une place de Jersey-City (New-York) on peut inspecter de cette manière 15 000 barils en dix heures. En *Angleterre*, la loi impose pour l'importation des pétroles un minimum d'inflammabilité de 49°.

[En France, d'après le décret relatif à la réglementation des fabriques et des dépôts d'huiles minérales (18 août 1866), les huiles destinées à l'éclairage ne doivent émettre des vapeurs susceptibles de s'enflammer au contact d'une allumette enflammée qu'à une température égale ou supérieure à 55°.]

Une loi de ce genre n'existe pas encore en *Allemagne*, mais elle est à l'étude.

Appareils pour la détermination du point d'inflammabilité. — On en a déjà construit un très grand nombre. Ils reposent sur deux principes différents. Dans les appareils de la première catégorie, on mesure la tension de vapeur du pétrole à une température déterminée, tandis que par les appareils du second genre, on chauffe le pétrole dans un récipient jusqu'au point où les gaz accumulés au-dessus de l'huile puissent être allumés ou faire explosion à l'approche d'une petite flamme.

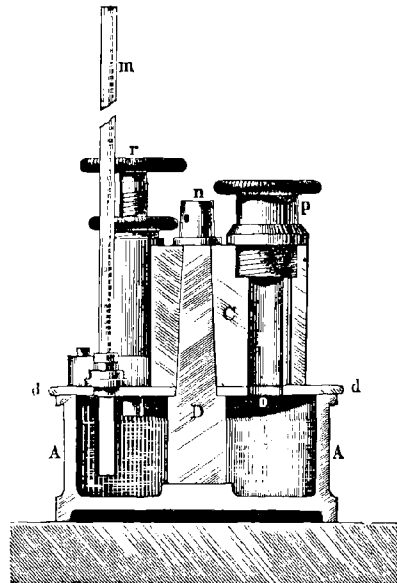


Fig. 51. Appareil de Salleron et Urbain pour la détermination de la tension de vapeur des pétroles.

I. *Appareils dans lesquels on mesure la tension de vapeur.* — *L'appareil de Salleron et Urbain* est certainement le plus parfait de ce genre. Il est représenté dans la figure 51 (demi-grandeur naturelle) et consiste en une petite boîte en laiton ou en cuivre A, fermée hermétiquement par le disque rodé *dd*. Dans le milieu du fond on a soudé la colonne D, qui se prolonge en cône au-dessus du

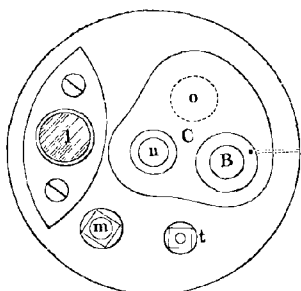


Fig. 52. Appareil de Salleron et Urbain (plan).

couvrete et se termine supérieurement par une petite vis; en serrant l'écrou *n*, le couvercle *dd* peut être pressé fortement sur la boîte. Le couvercle porte un thermomètre *t* (fig. 52) et un manomètre *m*, long de 30 à 35 cm. et divisé en millimètres; en outre, une ouverture circulaire *o* est pratiquée dans le couvercle *dd*. Cette ouverture peut aussi bien être fermée que mise en communication avec la boîte A et la chambre B percée dans la pièce C, en faisant glisser un peu cette dernière à droite ou à gauche sur le couvercle. On fait mouvoir C par une rotation autour du prolongement conique de D qui sert d'axe;

à l'aide de l'écrou *n*, C peut être pressée fortement contre le couvercle *dd* pour obtenir une fermeture hermétique. En outre, tous les joints sont enduits avec un peu de graisse. La figure 52 représente en plan la disposition des différentes pièces (à l'exception des vis).

Pour *essayer un pétrole*, on verse dans le récipient A 50 C. C. d'eau et l'on ferme l'ouverture *o* à l'aide de la pièce C. Ensuite on introduit dans la chambre B quelques centimètres cubes de pétrole; on ferme hermétiquement cette chambre en vissant le couvercle *p*, après intercalation d'une rondelle de caoutchouc; on plonge tout l'appareil dans l'eau jusqu'à ce qu'il ait pris une température constante et l'on amène le niveau en *m* au point zéro, en vissant le piston *r* dans la petite boîte à étoupe *l*. On fait ensuite glisser la pièce mobile C, jusqu'à ce que la partie inférieure de la chambre B coïncide avec l'ouverture *o*. L'huile coule alors dans le récipient A, et la chambre B se trouve remplie par un égal volume d'air. Par suite de la tension des vapeurs émises par le pétrole, la pression s'élève dans l'intérieur du récipient, ce que l'on reconnaît à l'ascension du liquide dans le tube manométrique *m*. On fait la lecture à l'échelle millimétrique et au thermomètre et l'on obtient ainsi la tension des vapeurs de pétrole correspondant à une température déterminée et exprimée en millimètres d'eau. En comparant ce nombre avec la tension connue d'un pétrole normal à la même température, on pourra en tirer des conclusions sur la qualité de l'huile essayée. *Salleron et Urbain* ont employé, pour la détermination de la tension de vapeur entre les températures de 0° à 35°, un échantillon de pétrole obtenu par distillation de 2500 litres de pétrole brut et qui a été reconnu exempt de tous les produits de densité inférieure à 0,755 et de tous ceux de densité supérieure à 0,820. Les résultats qu'ils ont obtenus sont reproduits dans le tableau suivant :

TEMPÉRATURE	TENSION DE LA VAPEUR en millimètres d'eau	TEMPÉRATURE	TENSION DE LA VAPEUR en millimètres d'eau
0	34,5	18	75
1	36	19	76
2	37,5	20	79
3	39	21	82,5
4	41	22	86
5	45	23	90
6	45	24	95
7	47	25	100
8	49	26	105
9	51	27	110
10	55	28	116
11	55	29	122
12	57	30	129
13	59	31	136
14	61,5	32	144
15	64	33	155
16	67	34	163
17	70	35	174

Cette méthode repose sur l'hypothèse que l'inflammabilité du pétrole est proportionnelle à la tension des vapeurs qu'il émet. Mais à priori on peut déjà considérer comme probable que cette hypothèse n'est pas exacte, car une petite quantité de combinaisons facilement volatiles peut, lorsqu'on chauffe l'huile, provoquer déjà une forte tension par suite d'une forte dilatation sous l'influence de la chaleur, sans que la proportion des vapeurs émises soit suffisante pour produire l'inflammation. Des expériences que l'auteur a entreprises à ce sujet ont complètement confirmé son hypothèse, que la tension de vapeur n'est pas proportionnelle à l'inflammabilité. Les mêmes conclusions résultent de recherches que *Biel* a récemment publiées, comme le montre l'exposé suivant des résultats obtenus avec différentes huiles :

NOMS DES HUILES	TENSION DE LA VAPEUR à 35° en millimètres d'eau	POINT d'inflammabilité
Standardoil.	160	26°
Huile astrale	5	48°
Huile impériale.	15	44°
Kérosène de Russie O	201	26°
— — A	75	28°
— — C	45	50°
— — B	95	25°

D'après ce qui précède, la tension de vapeur devrait être considérée comme un critérium précieux pour se rendre compte des propriétés du pétrole en général, mais comme peu propre à permettre des conclusions directes et exactes sur son inflammabilité.

II. *Appareils dans lesquels l'inflammabilité est directement observée par l'inflammation des vapeurs développées à une température déterminée.* — Quoiqu'il paraisse fort simple de chauffer du pétrole dans un récipient et de déterminer le degré de température auquel une petite flamme produit l'inflammation des vapeurs accumulées au-dessus du niveau de l'huile, l'application exacte de ce procédé présente de grandes difficultés. La rapidité du chauffage, le mouvement, la quantité de l'huile, la forme du récipient contenant celle-ci, la grandeur et l'intensité de la flamme employée pour provoquer l'inflammation, la distance à laquelle on l'approche de l'huile et la durée de son action sont autant de circonstances qui influent notablement sur les résultats de la détermination.

Les conditions principales auxquelles doit satisfaire un appareil d'essai bien construit sont les suivantes : Les gaz inflammables doivent se produire et être enflammés dans des conditions absolument constantes, par conséquent la quantité de pétrole doit rester toujours la même par rapport au milieu qui transmet la chaleur; l'échauffement doit être lent, il doit porter sur toute la masse de l'huile et être autant que possible indépendant de la grandeur et de l'intensité accidentelles de la flamme. La dimension et l'intensité de la petite flamme qui détermine l'inflammation, ainsi que son éloignement du niveau de l'huile doivent naturellement être les mêmes dans tous les essais; la durée de l'action de la flamme d'inflammation doit, pour éviter une augmentation dans la production des vapeurs, être réduite à un minimum. En outre, les conditions dans lesquelles se forment les vapeurs inflammables doivent autant que possible se rapprocher de celles qui, dans les usages ordinaires du pétrole, la combustion dans les lampes et les foyers, occasionnent des accidents, de façon que pendant l'essai on se trouve dans les conditions les plus favorables qui peuvent se produire ordinairement pour la formation des vapeurs et l'explosion. Il ne paraît pas nécessaire de les dépasser, comme cela a lieu dans quelques-unes des méthodes proposées.

Les appareils se distinguent d'après le principe sur lequel ils reposent, aussi bien que par la manière dont est déterminée l'inflammation des vapeurs inflammables ou explosives, ainsi que par la disposition du récipient dans lequel se trouve l'huile à essayer. Sous le premier rapport, il faut remarquer que pour une catégorie d'appareils on peut faire l'essai de l'inflammabilité à volonté de degré en degré, tandis que pour d'autres appareils on ne peut, pour chaque expérience, faire cet essai que pour un degré déterminé de température. Dans le premier cas, on est par suite exactement renseigné sur le degré de température auquel l'huile fournit des vapeurs inflammables; dans le deuxième, au contraire, on apprend seulement si l'huile est inflammable ou non à une température déterminée. Bien que ce dernier mode d'essai soit également suffisant pour le contrôle légal du pétrole, il est cependant en général désirable de pouvoir en même temps déterminer commodément, à l'aide d'un appareil, le degré et température correspondant à l'inflammabilité.

La construction du récipient à pétrole a la plus grande influence sur les résul-

tats de l'essai. Sous ce rapport, on distingue les appareils à récipients ouverts et ceux à récipients fermés.

A. *Appareils avec récipients à pétrole ouverts.* — Comme exemples, nous allons décrire les appareils de *Tagliabue* et de *Saybolt*.

L'*appareil de Tagliabue* (fig. 55) a été employé jusqu'à une époque encore

récente pour le contrôle officiel du pétrole aux États-Unis et est encore en usage aujourd'hui en Allemagne sous des dénominations et des modifications très diverses. A est un vase à eau, qui repose sur le support B et est chauffé à l'aide de la lampe C. Le récipient en verre D sert à recevoir l'huile de pétrole à essayer, dont on peut observer la température à l'aide du thermomètre E, mobile le long de la tige F. Comme les résultats obtenus à l'aide de cet appareil diffèrent extraordinairement suivant la manière dont l'essai est effectué, voici exactement la manière de s'en servir (*Haltermann, Schottky*) : On remplit le vase A avec de l'eau, de façon que le récipient D plonge dans l'eau presque jusqu'aux bords; on remplit D avec l'huile à essayer à la même hauteur; on dispose le thermomètre de manière à ce que le réservoir à mercure plonge dans l'huile; on amène la température de l'eau et de l'huile à 60° F. (15°,5 C.) et l'on chauffe avec une flamme d'alcool aussi petite que possible jusqu'à 90° F. (52° C.). Alors on retire la lampe et on laisse monter la température jus-

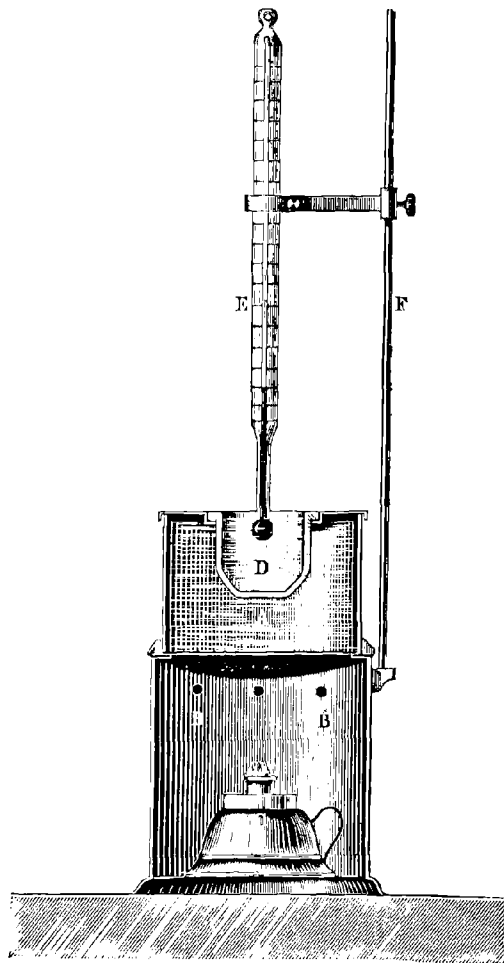


Fig. 55. Appareil de Tagliabue pour l'essai du pétrole.

qu'à 95° F. (55° C.). On essaye ensuite avec une petite baguette en bois de chêne très fine, qui ne doit brûler qu'avec une flamme très petite et égale, en la promenant lentement et tranquillement à 15 mm. environ au-dessus de l'huile, et on renouvelle cet essai trois fois, si cela est nécessaire. Pendant cette opération on décrit une circonférence entière en se maintenant à une distance de plus de 15 mm. des bords du récipient; du reste on doit essayer les bords du verre

avec du papier à filtrer et les maintenir secs, parce que, sans cette précaution, la mince couche d'huile adhérente pourrait facilement prendre feu et le communiquer à l'huile. Si le gaz accumulé au-dessus de l'huile ne s'enflamme pas, on élève la température de quelques degrés, on répète l'essai précédent (sans jamais forcer la combustion des vapeurs) et l'on continue ainsi de 2 en 2° ou de 3 en 3° à essayer de provoquer l'inflammation des vapeurs. Il est très important dans cet essai de ne faire jamais l'expérience de l'inflammation avant que le mercure demeure stationnaire, par conséquent ne s'élève plus. D'après l'usage américain, on essaye aux températures suivantes : 95° F. (35° C.), 100° F. (38° C.), 104° F. (40° C.), 108° F. (42° C.). Souvent avec les plus grandes précautions et une longue expérience, il arrive qu'une huile, dont le point d'inflammation est exact (110° F.), s'enflamme dès la température de 100 ou 105° F., par suite d'un défaut dans l'opération ; c'est pourquoi il faut, en pareil cas, pour pouvoir se prononcer d'une manière positive, faire avec les plus grands soins une expérience de contrôle. Le bois de chêne employé pour produire l'inflammation doit être à longues fibres et doux, autant que possible un peu humide, afin qu'il brûle avec une flamme égale et aussi petite que possible ; le diamètre de la baguette ne doit pas dépasser celui d'une grosse aiguille à tricoter. L'huile elle-même doit être débarrassée, avec soin, des bulles d'air qui peuvent se trouver à la surface, à l'aide d'un morceau de bois carbonisé et encore chaud.

L'*appareil d'Ernecke-Hannemann* repose sur le même principe que le précédent et existe avec des modifications très différentes. Celui de *Lenoir* a son récipient à huile en laiton ou en fer-blanc avec un bain-marie approprié, etc. Le récipient à huile est divisé par une cloison transversale en fer-blanc, qui pénètre de 2 cm. environ dans le vase et se prolonge supérieurement de façon à protéger le thermomètre. D'un côté se trouve le thermomètre, suspendu à un support fixé à la paroi de fer-blanc, de l'autre côté est un petit flotteur avec mèche alimentée par le pétrole même à essayer et qu'on laisse allumée pendant l'essai. Dès qu'il s'est accumulé suffisamment de vapeurs dans la partie vide du récipient à huile (qui n'est rempli qu'à moitié), elles prennent feu au contact de la petite flamme et à ce moment on lit le thermomètre.

Appareil de Saybolt. — Les inspecteurs américains ont adopté récemment un appareil que l'on peut considérer comme un perfectionnement de celui précédemment employé, mais qui présente cependant encore les défauts de tous les appareils à récipient ouvert. Cet appareil est construit par *Saybolt* ; il est représenté par la figure 54 avec tous ses accessoires. L'inflammation y est produite à l'aide de l'étincelle électrique. A est une boîte en bois, dont la longueur, la largeur et la hauteur sont égales à 40, 58 et 24 centimètres, et qui est munie d'un couvercle B ; C est un double fond que l'on peut enlever et sur lequel on dispose les autres parties de l'appareil, ou sous lequel on les enferme pendant le transport. D, D sont les couvercles de deux éléments à acide chromique renfermés dans la boîte ; h est un interrupteur de courant ayant la forme d'un ressort avec bouton isolant, E est un petit appareil d'induction duquel part le circuit en spirale *ee* et les fils de laiton *e₁*, *e₂*, qui servent à produire l'étincelle électrique au-dessus du vase F contenant le pétrole. *a* est un thermomètre plongeant dans le récipient à huile et *a₁* un autre thermomètre pour le bain-marie.

La figure 55 montre les différentes pièces dont se compose F : *b* est le récipient à pétrole en verre de 5 cm. de diamètre et de 5 cm. de hauteur, *c* une petite barre en ébonite fixée par les pointes en laiton *dd*; *ff* deux lames de laiton qui se terminent vers le milieu de la barre par deux fils de platine; ceux-ci traversent la barre et sont disposés au-dessous d'elle l'un vis-à-vis de l'autre, de façon à permettre la production de l'étincelle. On peut observer la décharge électrique par un trou pratiqué au milieu de la barre.

Pour faire une expérience, on remplit le bain-marie F avec de l'eau de telle

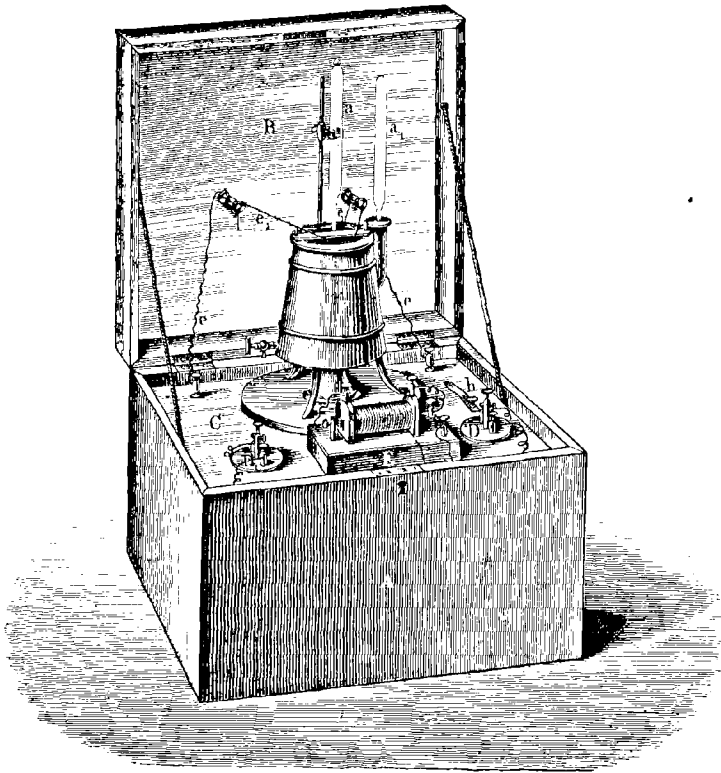


Fig. 54. Appareil de Saybolt pour l'essai du pétrole

sorte que le récipient à huile y plonge presque jusqu'au bord; on le chauffe à 100° F. (58° C.) et on enlève la lampe. On remplit ensuite le récipient *h* avec l'huile à essayer, jusqu'à environ 5 mm. au-dessous du bord; on essuie les bords avec du papier à filtrer; on chasse les bulles d'air qui pourraient se trouver à la surface; on place enfin le récipient dans le bain-marie et on plonge le thermomètre dans l'huile en immergeant complètement le réservoir à mercure. Dès que la température de l'huile s'est élevée à 90° F. (52 C.), on fait éclater l'étincelle en exerçant une légère pression sur le bouton de l'interrupteur; après avoir remis la lampe en place, on renouvelle la décharge de 2 en 2° ou de 3 en 3° F., jusqu'à

ce que l'inflammation se produise. La température de l'huile lorsqu'on l'introduit dans le bain-marie, ne doit pas être inférieure à 55° F. (12°,5 C.), ni supérieure à 70° F. (21° C.). Pour des huiles dont le point d'inflammation est à 110° F. (43°,3 C.) et au-dessus, on essaye à 90° F. (52° C.), 95° F. (55° C.), 100° F. (58° C.), 104° F. (40°,6 C.), 108° F. (42° C.), 110° F. (45°,3 C.), 112° F. (44°,5 C.) et 115° (46° C.). Pour des huiles à 120° F. (48°,8 C.) et au-dessus, on essaye à 100° F. (58° C.), 105° F. (40°,5 C.), 110° F. (42°,5 C.), 115° F. (46° C.), 118° F. (47°,7 C.), 120° F. (48°,8 C.), 122° F. (50° C.) et 125° F. (51°,6 C.).

L'appareil étant facile à surveiller, on peut faire simultanément plusieurs essais, et il est évident que l'on peut aussi, à l'aide d'un même appareil d'induction, en disposant convenablement les communications et l'interrupteur, provoquer l'étincelle pour plusieurs appareils fonctionnant en même temps.

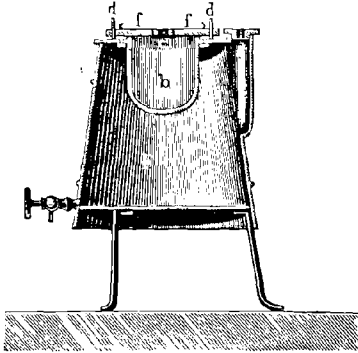


Fig. 55. Appareil de Saybolt.

Comme tous les appareils à récipient ouvert, l'appareil de *Saybolt*, dont le fonctionnement est d'ailleurs irréprochable, présente l'inconvénient de donner un point d'inflammation trop élevé de 5 à 10°, selon que le récipient est plus ou moins rempli. Les producteurs d'huile et les débitants américains tiennent beaucoup, pour cette raison, à l'appareil ouvert. Le point d'in-

flammation trop élevé s'explique facilement par l'entraînement des vapeurs émancées de l'huile, sous l'influence du courant d'air chaud qui s'élève de l'appareil, et d'autres mouvements accidentels de l'air. On obtient également un point d'inflammation trop élevé, lorsqu'on tient le niveau de l'huile trop bas de quelques millimètres. Mais, même lorsqu'on observe les précautions indiquées, les résultats diffèrent d'une manière notable avec une seule et même huile; d'après de nombreux essais effectués par l'auteur, cette différence est d'environ 2° C.

B. *Appareils avec récipient à huile fermé.* — Ces appareils fournissent toujours des résultats plus exacts, parce que leur construction se rapproche davantage de celle d'une lampe. L'huile s'y trouve renfermée exactement dans les mêmes conditions que dans le récipient d'une lampe à pétrole; il se développe peu à peu des vapeurs combustibles qui s'accumulent dans la partie vide du récipient, se mélangent à l'air et font explosion lorsqu'on allume. Les résultats obtenus à l'aide de ces appareils sont aussi plus concordants, car généralement les vapeurs ne sont pas exposées à être entraînées par le courant d'air chaud ou les autres mouvements accidentels de l'air. Comme exemples, nous décrirons ici les appareils d'*Abel*, de *Parrish*, de *Bernstein*, d'*Engler*, de *Victor Meyer* et de *Haas*.

Appareil d'Abel. — D'après une récente convention entre les négociants en pétrole anglais et américains, on se sert, pour la détermination de l'inflammabilité, des pétroles expédiés en Angleterre, de l'appareil d'*Abel*. La figure 56 le représente avec le récipient à huile en élévation et le dispositif de chauffage en coupe verticale, tandis que dans la figure 57 le récipient à huile est représenté

seul en perspective. A est le récipient cylindrique à huile en laiton étamé intérieurement ou en métal à canous; il a 58 mm. de hauteur et 54 mm. de diamètre, et il est muni d'un rebord annulaire soudé à 9 ou 10 mm. au-dessous de sa partie supérieure. A l'intérieur de ce vase est fixée une tige de fer *a*, dont la pointe dirigée obliquement en haut sert de marque et se trouve à une distance de 58 mm. du fond du récipient. Celui-ci est fermé hermétiquement par un couvercle, qui porte le thermomètre *b* et la lampe *c*. Cette dernière est suspendue sur deux supports, de telle sorte qu'elle puisse tourner autour de son axe horizontal. Le thermomètre est fixé de manière à ce que le réservoir à mercure plonge entièrement dans l'huile et se trouve à une distance de 58 mm. du milieu du couvercle. Le couvercle a trois ouvertures rectangulaires : une au milieu (de 15 mm. de long sur 10 mm. de large) et deux plus petites placées vis-à-vis l'une de l'autre près des côtés (de 7,5 mm. de long sur 5 mm. de large). A l'aide d'un tiroir *d*, mobile dans une rainure et muni d'ouvertures correspondantes, ces trois ouvertures peuvent être ouvertes ou fermées. Lorsqu'on ouvre le tiroir, la lampe rotative est saisie par une cheville fixée dans le tiroir et placée

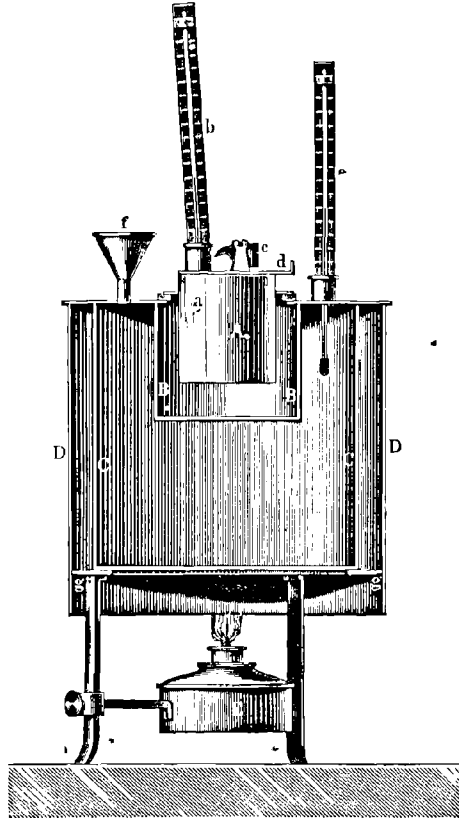


Fig. 56. Appareil d'Abel.

dans une position telle que l'extrémité de son orifice touche exactement la surface du couvercle. Si l'on ferme le tiroir de manière à recouvrir les trous, la lampe reprend sa position primitive. La distance entre l'orifice du bec de la lampe et l'ouverture moyenne est égale à 8 mm., et le diamètre du bec de la lampe a 1,6 mm. Le bain-marie qui sert à chauffer se compose de 2 cylindres à fond plat en cuivre BB et CC : l'intérieur a 76 mm. de diamètre et de 65,5 mm. de hauteur, l'autre 140 mm. de diamètre et de 146 mm. de hauteur. Tous deux sont soudés supérieurement à une plaque de cuivre percée en son milieu d'une ouverture pour le récipient à huile. Ce dernier ne repose pas directement par son rebord annulaire sur la plaque de cuivre, afin d'éviter la transmission directe de la chaleur du métal au récipient à huile; il s'appuie sur un anneau d'ébène vissé sur le bord de la plaque de cuivre. Les vis ont pour la même raison été enfoncées dans l'anneau, de façon que leur tête se trouve au-dessous

de sa surface. Le thermomètre *e* sert à observer la température de l'eau, l'en-

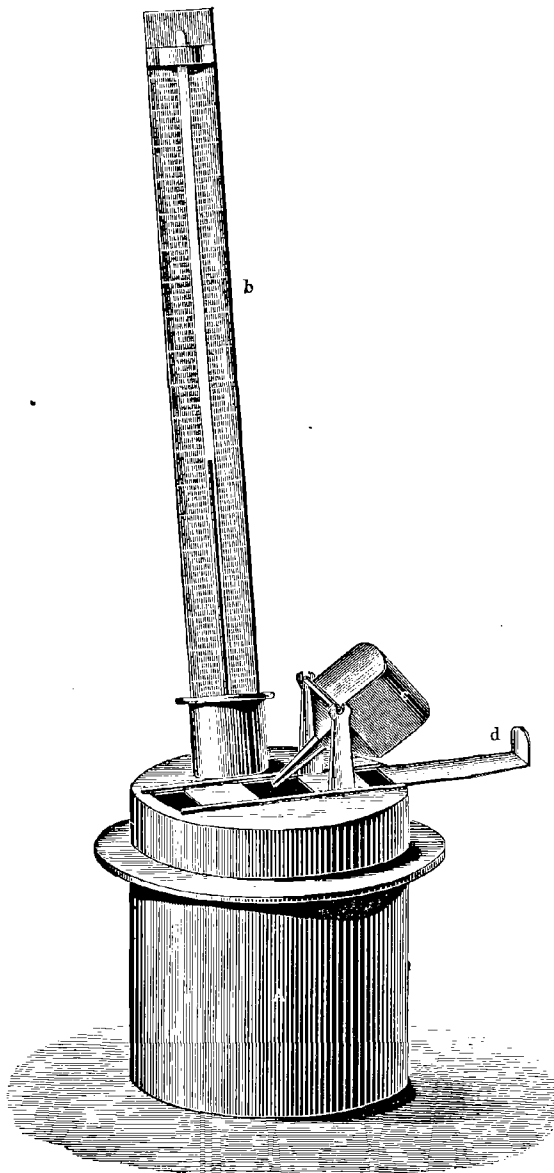


Fig. 87. Appareil d'Abel.

avoir porté le bain-marie à 150° F. ($54^{\circ},4$ C.), on verse lentement le pétrole à essayer dans le récipient à huile jusqu'à la marque. (Si le pétrole avait séjourné dans un local ayant une température supérieure à 65° F. [$18^{\circ},5$ C.], il faudrait

l'entonnoir *f* à remplir le bain-marie. Celui-ci repose sur un support en fonte, sur la partie annulaire *gg* duquel on a soudé un manteau en cuivre *DD* de manière que le bain, tout en s'appuyant sur l'anneau *gg*, ferme en même temps l'ouverture supérieure du manteau. Le diamètre de ce dernier est égal à 165 mm. La lampe *E* est disposée sur l'un des trois pieds du support, à l'aide d'un bras mobile, à une hauteur telle que le porte-mèche soit éloigné de 25,4 mm. du fond du bain-marie. Au lieu de la petite lampe à huile *c*, on peut aussi disposer sur les supports un tube de laiton terminé par un petit bec à gaz et relier le tout au moyen d'un tube de caoutchouc avec une conduite de gaz.

Pour faire un essai, on dispose l'appareil à l'abri des courants d'air, on remplit le bain-marie avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci s'écoule par une ouverture pratiquée dans la paroi supérieure. La lampe à huile est remplie jusqu'à l'extrémité inférieure de son bec avec de l'huile de colza ou de navette et la mèche coupée de manière à obtenir une flamme de 5,8 mm. de diamètre. Après

plonger préalablement le vase qui le renferme dans de l'eau, à fin de le refroidir). Le récipient à huile est fermé à l'aide du couvercle et placé dans le bain-marie. On met ensuite la petite lampe sur ses supports et l'on observe exactement le thermomètre du récipient à huile. Lorsqu'il arrive à 66° F. (19° C.), on commence l'observation. Le tiroir *d* est retiré lentement pendant le temps de 5 oscillations d'un pendule disposé dans ce but, — par suite les ouvertures sont ouvertes, — la flamme est inclinée dans l'ouverture du milieu, et pendant la quatrième oscillation on ferme le tiroir rapidement. Cette opération est renouvelée de 1 en 1° ou de 2 en 2°, jusqu'à inflammation du mélange gazeux qui occupe la partie supérieure du récipient à huile.

Lorsqu'on essaye un pétrole contenant des huiles très volatiles, on remplit avec de l'eau froide l'espace entre le récipient et le bain-marie; pour des huiles très lourdes, au contraire, l'eau est chauffée au commencement à 120° F. (48,8° C.).

Naphtomètre de Parrish. — Cet appareil est très commode pour la détermination de l'inflammabilité du pétrole. A (fig. 58, $\frac{1}{3}$ de grandeur naturelle) est un récipient à pétrole en fer-blanc, muni d'un couvercle s'y adaptant exactement. La chambre B, à section horizontale oblongue, est soudée à ce couvercle; à la partie supérieure, elle communique librement avec l'air extérieur par une ouverture correspondante pratiquée dans le couvercle; mais à l'intérieur, il n'y a de communication avec A, pour l'air, que

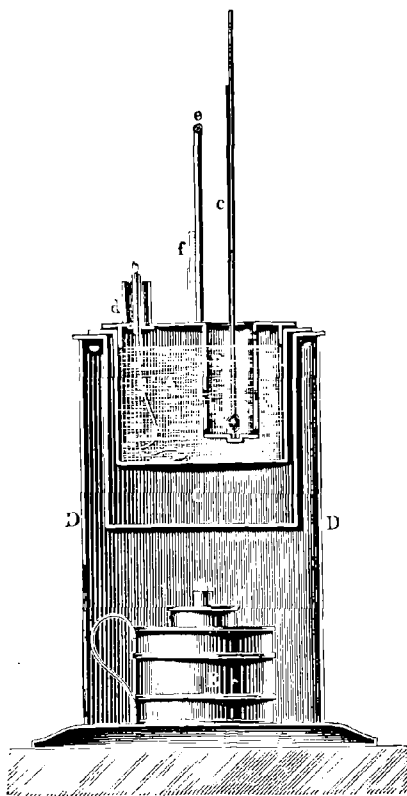


Fig. 58. Naphtomètre de Parrish.

par le trou rond *a*, de 5 mm. de diamètre, et pour l'huile par les fenêtres *bb*; *c* représente le thermomètre fixé sur une plaque métallique munie d'une échelle; on peut à volonté l'introduire dans la chambre B ou l'en retirer. En outre, on remarque sur le couvercle du récipient à huile une petite tubulure *d*, dans l'axe de laquelle se trouve fixée, à l'aide d'un fil métallique transversal, une petite douille munie d'une mèche; ensuite un étrier *e*, à la partie inférieure duquel s'adapte une plaque de verre mobile *f* (pour protéger le thermomètre de la chaleur rayonnante de la mèche allumée). Le récipient à huile est chauffé à l'aide d'un bain-marie C, que l'on fait reposer dans le support DD et que l'on chauffe à l'aide de la lampe E.

Pour faire un essai, on remplit le récipient A jusqu'à 1 cm. au-dessous du bord

avec le pétrole à essayer, on pose le couvercle, on plonge le thermomètre et le tout est disposé dans le bain-marie C rempli d'eau froide. On allume ensuite la lampe à alcool E et on la fait brûler en prenant la précaution que la flamme n'atteigne qu'une hauteur de 1 à 1,5 cm., que surtout sa pointe ne touche pas le fond du bain-marie. On allume ensuite la mèche qui plonge dans le récipient à pétrole ; sa flamme doit tout au plus atteindre 6 à 7 mm. de hauteur. Les gaz qui

s'échappent à la partie supérieure de cette petite flamme déterminent un courant, sous l'influence duquel l'air extérieur pénètre par l'ouverture *a* dans la partie vide du récipient à pétrole, puis vient raser la surface de l'huile et s'échappe ensuite par *d*, en entraînant les vapeurs résultant de l'échauffement du pétrole. Dès que la quantité de vapeur est assez grande pour déterminer un mélange inflammable, celui-ci prend feu au contact de la petite flamme et celle-ci s'éteint par suite du courant d'air qui se produit subitement. A ce moment, on lit la température. Les résultats obtenus avec cet appareil ne sont comparables, d'après les essais de l'auteur, que lorsque l'on conserve toujours la même hauteur de niveau au pétrole. Pour un niveau de $\frac{1}{2}$ cm. environ trop élevé, le point d'inflammation s'est abaissé de 3 à 6°; pour un niveau trop bas (d'environ 1 cm.), il s'est élevé de 5 à 9°. Les dimensions de la petite flamme exercent aussi une influence sur les résultats, dans ce sens qu'une flamme trop grande donne un

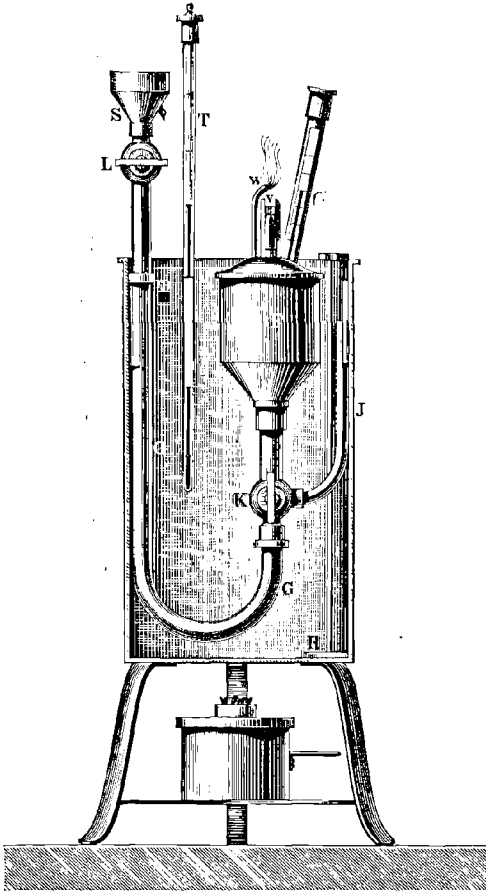


Fig. 59. Appareil de Bernstein.

point d'inflammation trop bas. Pour cette raison, on doit observer avec soin les règles indiquées ; l'appareil fonctionne alors très exactement.

Appareil de Bernstein. — Dans cet appareil (fig. 59), le pétrole se trouve dans un récipient fermé F, qui est chauffé par un bain-marie et hors duquel les vapeurs formées sont chassées par la pression de l'eau. Deux mèches W et V, alimentées par le pétrole à essayer, sont fixées verticalement l'une au-dessus de l'autre dans le couvercle à vis du récipient à pétrole ; la mèche supérieure W est

allumée après que l'huile a été chauffée. En outre, le couvercle est muni du thermomètre C, dont le récipient à mercure plonge dans l'huile. Le fond du vase à pétrole, en forme d'entonnoir, communique par le tube recourbé GG et les robinets K et L avec l'entonnoir S. On peut, en tournant le robinet à 2 voies K, mettre S en communication avec le tube J. R est un agitateur, T un thermomètre pour le bain-marie, *m* la marque jusqu'à laquelle on le remplit d'eau.

Pour faire un essai, on retire le récipient à pétrole du bain-marie, on remplit ce dernier d'eau jusqu'à la marque et on le chauffe à la température qui correspond au minimum d'inflammation, 55° par exemple. A l'aide de l'agitateur, on maintient constante la température de l'eau. Pendant ce temps, on dévisse le couvercle du récipient à pétrole, on met le robinet K en position horizontale, le robinet L en position verticale. A l'aide d'un flacon jaugé qui accompagne l'appareil, on introduit dans F la quantité exacte de pétrole, on revisse le couvercle et l'on verse de l'eau dans S jusqu'à ce qu'elle s'écoule à la partie supérieure de J. Le robinet K est ensuite placé verticalement et L horizontalement, puis on introduit tout l'appareil dans le bain-marie et on remplit d'eau l'entonnoir S jusqu'au petit ajutage qu'il porte latéralement. Le pétrole s'échauffe, tandis que l'eau se refroidit; on chauffe alors de nouveau jusqu'à ce que l'eau et le pétrole aient atteint la même température de 55°. On allume ensuite la mèche W et l'on ouvre le robinet L (en le plaçant en position verticale); l'eau contenue dans l'entonnoir S presse alors sur le fond de F, et par suite les vapeurs de pétrole formées sont chassées à travers le petit tube qui entoure la mèche inférieure. Si celle-ci s'allume au contact de la mèche supérieure, le minimum d'inflammabilité se trouve au-dessous de la température de 55°, et le pétrole doit être rejeté. Après chaque essai, le récipient à pétrole doit être lavé à l'eau froide.

D'après les expériences effectuées par l'auteur, cet appareil donne des résultats très satisfaisants lorsque l'on opère avec soin; mais il présente l'inconvénient qu'un seul essai permet seulement de reconnaître si l'inflammation se produit ou non à la température déterminée. La détermination du point d'inflammabilité est par suite peu commode et demande beaucoup de temps, puisque pour chaque détermination il faut remplir à nouveau l'appareil.

Appareil d'Engler. — Cet appareil, dans lequel l'inflammation des vapeurs du pétrole est produite à l'aide de l'étincelle électrique, est en principe analogue à celui de *Saybolt*; mais il s'en distingue par son récipient à huile, qui est fermé et disposé autrement; en outre, le chauffage ne se fait pas de la même manière. La figure 60 représente l'appareil en élévation, la figure 61 en section verticale et tourné de 90°. A est un bain-marie en cuivre (diamètre supérieur 15 cm., diamètre inférieur 18 cm., hauteur avec les pieds 15 cm.), B la lampe à alcool. Ce bain-marie est muni d'un couvercle avec une ouverture ronde, dans laquelle s'adapte exactement le vase en verre CC de 10 cm. de diamètre et de 12 à 14 cm. de hauteur; ce vase repose sur une croix en fil de fer rivée au couvercle et plonge de 4 cm. dans le bain-marie. A la partie supérieure, CC est fermé par le couvercle annulaire *mm*; la petite tubulure *n* soudée au couvercle sert à fixer un thermomètre. Le récipient proprement dit pour l'huile à essayer consiste en un vase en verre D de 5,5 cm. de diamètre, de 10 cm. de hauteur, cylindrique ou légèrement conique inférieurement, et dont le bord recourbé repose sur l'anneau,

mm; il porte vers son milieu une marque indiquant la hauteur jusqu'à laquelle l'huile doit être versée; il est fermé par un couvercle en laiton *a* (ou en ébonite), qui s'adapte de façon à ne

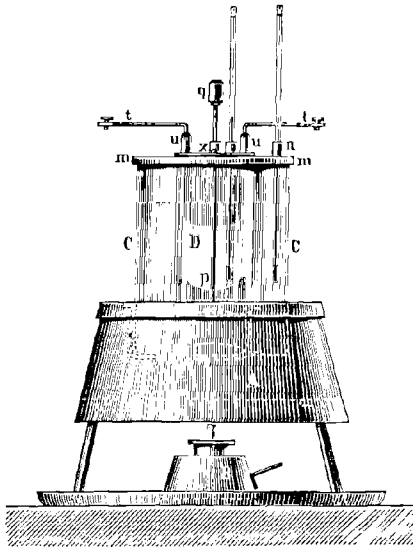


Fig. 60. Appareil d'Engler.

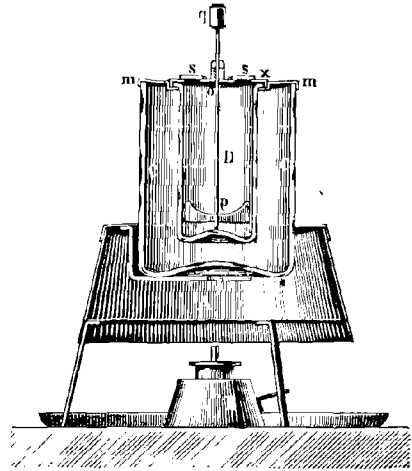


Fig. 61. Appareil d'Engler (coupe verticale).

pas serrer trop fortement le bord du vase *D*, afin qu'il puisse être projeté, lorsque

par hasard il se produit une explosion très violente, sans que le vase lui-même soit brisé. Ce couvercle est représenté à une plus grande échelle par la figure 62 et offre les dispositions suivantes : *p* est un agitateur à palettes, que l'on met en mouvement à l'aide de la petite poignée *q*; *r* une petite tubulure pour l'assujettissement d'un thermomètre; *ss* sont deux soupapes mobiles autour de charnières, qui sont soulevées à chaque essai par l'explosion qui se produit, et vont heurter, par les boutons en saillies *s*, l'agitateur *p q*, puis retombent; enfin, sont *tt* deux gros fils de laiton, que l'on met en communication avec un appareil producteur d'électricité au moyen de vis de pression; ces fils pénètrent dans le couvercle à travers les deux bouchons en ébonite *uu*, aussi gros que possible, et se terminent par des pointes de platine à $\frac{1}{2}$ ou $\frac{2}{5}$ de cm. au-dessus du niveau de l'huile et à une distance de 1 mm. l'un de l'autre. Pour produire l'étincelle, il suffit d'un élément à acide chromique avec un petit appareil d'induction fournissant des étincelles de 3 à 8 mm.

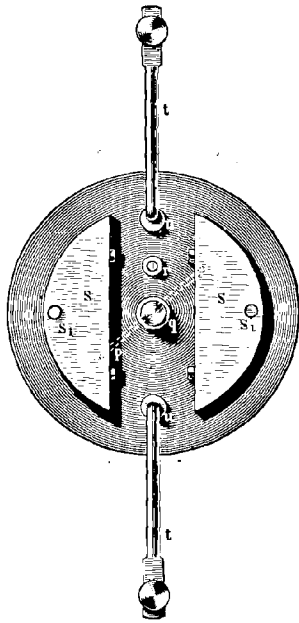


Fig. 62. Appareil d'Engler (couvercle du vase *D*).

de longueur. On a reconnu qu'il n'était pas bon

passer trop facilement sur le couvercle, à moins qu'on ne renforce les isolateurs. Si, malgré cela, l'étincelle ne se produit pas aux extrémités des pôles, cela tient presque toujours à ce que l'appareil, en passant d'un endroit chaud dans un endroit froid, est devenu conducteur, par suite de l'humidité déposée à la surface du couvercle, ou bien que les pôles de platine, après avoir servi plusieurs fois, se sont recouverts d'un peu de charbon et sont ainsi devenus mauvais conducteurs. Dans le premier cas, il suffit d'un court séjour de l'appareil dans la chambre chaude; dans le second, il faut frotter les pointes de platine avec du papier à l'émeri ou avec une lime pour rétablir la conductibilité. Si le courant est trop faible et si l'on rapproche trop les extrémités des pôles, l'étincelle qui en jaillit peut être si faible qu'elle n'est pas suffisante pour déterminer l'inflammation du mélange explosif, ou bien on peut ne l'allumer qu'après une action plus longue. On n'a pas à craindre ces inconvénients lorsque les deux pôles ont été maintenus, comme il a été indiqué, à 1 mm. de distance. On rend le maniement de l'appareil plus commode en y adaptant un interrupteur de courant à l'aide duquel on peut, par une simple pression, établir la communication et provoquer l'étincelle.

Pour faire un essai, on remplit le récipient D exactement jusqu'à la marque avec le pétrole à essayer; on le place dans le vase de verre CC rempli d'eau de telle manière que, après l'introduction de D, le niveau s'élève jusqu'à environ 1 cm. au-dessous du bord et que D plonge par conséquent presque complètement dans l'eau (à cet effet, pour plus de commodité, le verre porte une marque). Le tout est ensuite disposé sur le bain-marie A et chauffé avec une lampe à alcool. La température du pétrole s'élève alors très lentement et la hauteur avec laquelle la flamme brûle n'exerce presque aucune influence; car à l'aide du double bain-marie il ne peut en tous cas se produire qu'une élévation graduelle de température. On peut s'en assurer, car le thermomètre intérieur et le thermomètre extérieur ne présentent qu'une différence constante de 5° tout au plus. A partir de 20°, on fait jaillir l'étincelle de degré en degré chaque fois pendant $\frac{1}{2}$ à 1 seconde et l'on observe la température à laquelle, par suite de l'explosion, les clapets *ss* se soulèvent, point que l'on reconnaît très facilement à l'aide de cet appareil. Après chaque passage de l'étincelle, on remue plusieurs fois l'agitateur avec précaution, pour que les extrémités des pôles ne soient pas mouillées par le pétrole, par suite d'une agitation trop violente. Lorsqu'on place le récipient à pétrole dans le bain-marie, il faut aussi faire attention à ce que les pôles ne soient pas touchés par l'huile. Si l'on doit faire plusieurs essais successifs avec le même appareil, il suffit de remplir le bain-marie en verre avec de l'eau fraîche; des essais ont montré, par contre, que l'exactitude des résultats n'est pas influencée lorsqu'on laisse l'eau chaude en A. L'appareil étant, comme celui de *Saybolt*, d'un maniement facile et commode, on peut aussi surveiller plusieurs expériences à la fois et même, en établissant les dispositions nécessaires pour la communication et l'interruption du courant, produire avec le même appareil d'induction les étincelles pour plusieurs appareils fonctionnant simultanément. On peut se servir, pour produire commodément l'étincelle, de l'appareil décrit précédemment (page 149, fig. 54) ou de n'importe quel dispositif plus simple. L'appareil que l'on vient de décrire répond d'une manière suffisante aux exigences indiquées plus haut : les conditions de formation et d'inflammation des vapeurs

sont très constantes ; par l'emploi du double bain-marie et de l'agitateur, on obtient un échauffement graduel et égal sur tous les points et qui est autant que possible indépendant de la grandeur de la flamme employée pour le chauffage. La grandeur, l'intensité et la distance de la cause qui détermine l'inflammation sont toujours égales et, par suite du peu de temps que dure le passage de l'étincelle, l'élevation de température produite pour celle-ci est si faible qu'il ne se forme pas de vapeurs en quantité appréciable. Ensuite, l'influence nuisible des courants d'air est évitée et on se conforme autant que possible aux conditions qui règnent dans la pratique par une fermeture qui ne peut être influencée ni par une flamme momentanément introduite, ni par une flamme brûlant continuellement, comme c'est le cas pour un grand nombre des appareils qui ont été proposés.

Méthode de Victor Meyer pour la détermination de la température d'inflammabilité. — Meyer indique comme température véritable ou absolue d'inflammabilité du pétrole celle à laquelle une certaine quantité d'air agitée avec l'huile prend feu au contact d'une petite flamme. Pour la détermination du point d'inflammabilité, on introduit dans une éprouvette en verre, ayant à peu près 500 C. C. de capacité, environ 40 C. C. de l'huile à essayer (d'après les essais de Hörler, les résultats sont indépendants de la grandeur de l'éprouvette et de la quantité d'huile employée); on ferme l'orifice du vase avec un bouchon percé de deux trous. Les deux trous portent deux thermomètres, dont l'un descend presque jusqu'au fond du récipient, l'autre à quelques centimètres seulement au-dessous du bouchon. On plonge le vase dans l'eau chaude presque jusqu'à son bord supérieur. Dès que l'huile et l'air qui se trouve au-dessus d'elle ont pris la température pour laquelle l'huile doit être essayée, on retire l'éprouvette de l'eau, on agite énergiquement, on laisse reposer jusqu'à ce que l'écume ait disparu; on introduit alors une petite flamme de gaz à l'extrémité d'un tube de verre étiré en pointe et l'on observe si les vapeurs prennent feu ou non. Dans ce dernier cas, on renouvelle l'essai de degré en degré, jusqu'à ce que l'inflammation se produise. Hörler emploie un procédé un peu différent pour la fixation du point d'inflammation. Il mélange, après que la première inflammation s'est produite, un peu d'eau froide avec l'eau chaude, laisse le vase à pétrole ouvert se refroidir un peu et renouvelle le même essai à une température un peu plus basse. On continue ainsi, jusqu'à ce que l'on arrive à une limite où l'on n'observe plus aucune inflammation. Il est nécessaire, lorsqu'on emploie cette méthode, de laisser reposer après chaque agitation pendant 1 minute au moins (un repos jusqu'à ce que l'écume ait disparu ne suffit pas, d'après les essais effectués dans le laboratoire de l'auteur) et alors seulement d'approcher la petite flamme; car, sans cela, sans doute à cause de la poussière liquide qui s'est formée par l'agitation, laquelle reste suspendue dans le mélange gazeux et est ensuite réduite en vapeur par la flamme, les résultats sont trop bas. La grandeur et l'intensité de la flamme servant à l'inflammation influencent les résultats d'une manière notable. Une flamme trop forte donne un point d'inflammation plus bas qu'une flamme très faible. Pour cette raison, il est nécessaire, dans des essais comparatifs, de toujours employer pour l'inflammation une flamme de même grandeur et de même intensité.

Appareil de Haas. — Cet appareil repose sur le principe de l'agitation de Victor Meyer et sur l'emploi de la méthode d'inflammation des vapeurs en usage

dans l'appareil de *Engler*, à l'aide de l'étincelle électrique dans un cylindre de verre fermé par un couvercle muni de clapets. On évite les divergences dans les résultats en employant pour l'inflammation une flamme autant que possible égale sous le rapport de la grandeur et de l'intensité, car ces divergences ont pour cause, comme on l'a montré plus haut, l'emploi d'agents d'inflammation différents. L'appareil est représenté par les figures 65 et 64 ($\frac{1}{2}$ grandeur naturelle). Un cylindre en verre muni d'un pied porte à sa partie supérieure une garniture en laiton *ff*, à laquelle est fixé à l'aide d'une charnière le couvercle *d*, formant fermeture hermétique; la garniture *f* est en outre munie d'un évasement *c*, qui permet de verser l'huile commodément, d'une petite douille en laiton *h*, dans laquelle se trouve fixé le thermomètre librement suspendu à l'intérieur du cylindre. En *mm* sont vissés, dans des montures en laiton, les fils en platine terminant les pôles; dans l'intérieur du cylindre, ces fils sont recourbés par en haut, afin que l'huile puisse s'égoutter facilement, et ils se terminent à 1 mm. de distance l'un de l'autre; ils communiquent extérieurement avec les conducteurs en cuivre *KK*, qui traversent le pied du cylindre et sont à leur extrémité inférieure en communication avec les petites plaques de laiton *nn*. L'enveloppe cylindrique en verre *SS* a pour objet de former une couche d'air entre les deux cylindres, laquelle conserve constante encore pendant quelque temps la température du pétrole, même après que l'on a retiré tout l'appareil hors du bain d'air qui sert à le chauffer. Ce cylindre protecteur est aussi muni à sa partie supérieure d'une monture dont la figure 64, dans laquelle l'appareil est représenté vu de sa partie supérieure, montre les dispositions. *rrr* sont trois chevilles avec boutons servant à guider le disque tournant qui porte des entailles correspondantes. Si l'on tourne le disque dans une certaine direction (comme on peut le voir dans la figure 64), les trois taquets *ggg* prennent une position telle qu'ils servent de support pour le cylindre intérieur; tandis que, si on le fait tourner dans le sens contraire, ils permettent de séparer l'enveloppe du cylindre intérieur. L'appareil est chauffé à l'aide d'un bain d'air en cuivre recouvert d'une plaque en terre réfractaire pour empêcher le rayonnement de la chaleur et chauffé lui-même à l'aide d'une lampe à alcool. Au-dessus de la plaque réfractaire se trouve un cylindre en verre, ouvert à ses deux extrémités, de 8 à 9 cm. de diamètre et de 18 cm. de hauteur; il est fixé dans un support en laiton de telle sorte qu'à l'aide de vis de pression on puisse le descendre ou le monter à volonté, et par suite faire arriver l'air chaud plus ou moins rapidement dans le cylindre par l'ouverture inférieure qui reste libre. Si l'on suspend

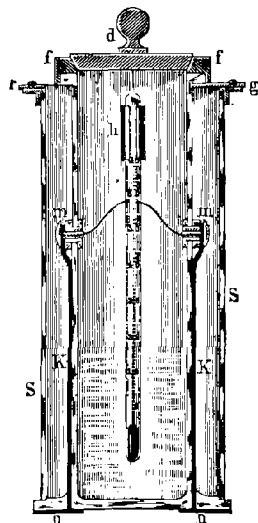


Fig. 65. Appareil de Haas.

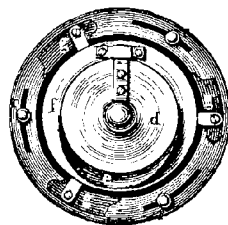


Fig. 64. Appareil de Haas.

l'appareil représenté par la figure 65 dans le cylindre de verre — qui est muni à cet effet d'un couvercle percé — on peut, en le faisant monter ou descendre et en déplaçant la lampe au-dessous du bain d'air, chauffer aussi lentement qu'on le désire l'huile contenue dans le cylindre intérieur. Un thermomètre adapté dans l'enveloppe extérieure en verre permet d'observer la température qui y règne.

L'appareil servant à la production de l'étincelle se rapproche par sa disposition de celui employé par *Saybolt*. Au lieu de deux éléments à acide chromique, il n'y en a qu'un seul; pour remplacer l'interrupteur du courant, on a disposé la plaque de zinc à la manière d'un ressort, de façon à ce qu'elle puisse être momentanément plongée dans l'acide chromique. Après chaque pression le zinc est retiré du liquide par le ressort. Comme en outre après chaque passage de l'étincelle l'appareil doit être retiré du digesteur pour être agité et mis ensuite en communication avec les extrémités polaires de l'appareil d'induction, ce qui nécessiterait un vissage et un dévissage très fréquents des fils polaires, les fils de l'appareil d'induction se terminent par deux lames de laiton fixées sur une planchette. Si l'on place le cylindre contenant l'huile sur ces lames de manière que les petites plaques de laiton *nn* (fig. 65) qui se trouvent

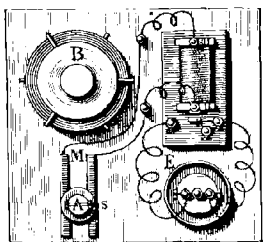


Fig. 55. Vue d'ensemble de l'appareil de Haas.

à son pied soient en contact avec elles, le circuit est établi, et lorsque l'on plonge la plaque de zinc, l'étincelle jaillit. La disposition de l'appareil avec ses accessoires est représentée en projection horizontale par la figure 65. A est l'appareil à essai représenté par la figure 63; B le bain d'air; E l'élément à acide chromique, J l'appareil d'induction; les plaques de laiton encastrées dans la planchette et en communication avec l'appareil d'induction sont représentées en M.

Pour faire un essai, on remplit le cylindre intérieur avec l'huile à essayer jusqu'à une marque; on met en place l'enveloppe protectrice SS et on suspend le tout dans le digesteur (B, fig. 65); on chauffe lentement de manière à ce que les deux thermomètres ne diffèrent jamais de plus de 5°. Lorsqu'on a atteint la température à laquelle on veut faire l'essai, on retire A du digesteur et on le secoue énergiquement en pressant fortement le couvercle. Une goutte d'huile qui aurait pu rester suspendue entre les extrémités polaires est facilement éliminée en redressant vivement le cylindre. On place ensuite l'appareil sur les lames M formant les électrodes, de manière à établir le circuit; on laisse reposer pendant 1 minute pour laisser tomber la poussière oléagineuse, on note la température et, en pressant sur le bouton de l'élément E, on laisse passer l'étincelle pendant une seconde. S'il ne se produit pas encore d'inflammation avec soulèvement du couvercle, on recommence à chauffer et on continue l'expérience de 1 en 1° ou de 2 en 2°, jusqu'à ce que l'inflammation se produise. Il faut naturellement, avant de se resservir de l'appareil, laisser refroidir complètement le récipient à huile.

Détermination du pouvoir éclairant. — Le pouvoir éclairant du pétrole se détermine, comme celui des autres matières employées pour l'éclairage, d'après l'intensité de la lumière émise par une flamme alimentée par l'huile à essayer et

d'après la *quantité* de matière brûlée dans un temps donné. La détermination de l'*intensité lumineuse* est effectuée, comme à l'ordinaire, à l'aide du *photomètre*⁴, la quantité de l'huile brûlée est déterminée par pesée de la lampe avant et après l'expérience. Il est important d'employer dans chaque expérience la lampe qui convient pour l'huile à essayer, car les différentes sortes de pétrole ne brûlent pas dans la même lampe dans des conditions également favorables. Lorsqu'il s'agit de déterminations rigoureuses, il faut choisir parmi différentes lampes, en faisant un essai préalable, celle qui donne les résultats les plus favorables sous le rapport de l'intensité lumineuse avec l'huile à essayer, et pour cette raison on doit toujours avoir à sa disposition, pour ces sortes d'expériences, un choix de lampes de constructions différentes. Un grand nombre de déterminations photométriques ayant été faites sans que l'on ait suffisamment varié la lampe employée, il ne règne que peu de concordance dans les données sur l'intensité lumineuse des différentes sortes de pétrole. Ces données varient en général entre 3 à 12 fois la valeur d'une bougie normale.

Il faut encore remarquer que des expériences récentes (*Biel*) ont montré que, sous le rapport de la facilité avec laquelle ils s'élèvent dans la mèche par capillarité, les différents pétroles présentent des différences très grandes. Certaines sortes, qui renferment une grande proportion d'huiles spécifiquement lourdes, ne montent qu'avec peine dans la mèche et perdent fortement en intensité lumineuse à mesure que le niveau s'abaisse dans la lampe. Afin de pouvoir comparer entre elles les différentes huiles à ce point de vue, qui est aussi très important, *Biel* se sert d'une lampe dont le récipient à huile consiste en un cylindre gradué, muni latéralement d'une ouverture que l'on peut fermer. On peut faire écouler l'huile de ce récipient jusqu'à n'importe quel niveau sans éteindre la lampe ou sans la démonter. Le brûleur est un brûleur Kosmos à 6 flammes avec une mèche de 15 mm. de diamètre; on peut naturellement employer n'importe quel autre brûleur. On a obtenu de cette manière les résultats suivants avec différentes huiles américaines et russes :

NOMS DES HUILES	INTENSITÉ LUMINEUSE POUR UNE DISTANCE DU NIVEAU DE L'HUILE A LA FLAMME DE			
	6 centimèt.	9 centimèt.	12 centimèt.	14 centimèt.
Standardoil.	7	5,35	1,56	0,8
Huile astrale	7	4,5	3,0	1,56
Huile impériale	7	6,0	3,0	1,56
Kérosène de Russie	7	6,25	4,45	3,7
	7	5,2	4,0	3,0
	7	5,7	5,2	1,65

Ces chiffres démontrent suffisamment combien il est important d'essayer le pétrole relativement à la facilité plus ou moins grande avec laquelle il monte

⁴ Voy. Gaz d'éclairage, p. 99.

Posr, Analyse chimique.

dans la mèche. Depuis quelque temps, on rencontre dans le commerce des huiles d'éclairage provenant d'Amérique, les huiles de Bradford, qui, soumises à un contrôle soigné sous ce rapport, ne répondraient certainement pas aux résultats précédents. De même, les kérosènes russes ne donnent pas, en général, des résultats aussi favorables que ceux qui sont consignés dans le tableau précédent. Au contraire les huiles américaines possèdent généralement à un plus haut degré que les huiles russes la propriété de monter dans la mèche, et l'on a pour cette raison recommandé pour les dernières de remplir à moitié d'eau le récipient à huile, afin de diminuer la distance de la flamme au niveau de l'huile et de faciliter ainsi l'ascension dans la mèche.

Éther de pétrole, cymogène, gazoline, néoline, rhigolène, benzine, etc. (parties les plus volatiles du pétrole brut). — On les essaye au point de vue de leur poids spécifique et de leur point d'ébullition, d'après les méthodes ordinaires. On se règle à cet effet sur les températures et les poids spécifiques en usage dans l'extraction en grand de ces huiles. D'après *Häussermann*, on sépare dans cette opération les fractions suivantes: *Éther de pétrole* ou *cymogène* (point d'ébullition 40 à 70°; poids spécifique 0,64 à 0,66); *gazoline*, désignée aussi sous les noms de *néoline*, *rhigolène*, *canadol* (point d'ébullition 65 à 90°; poids spécifique 0,67); *benzine de pétrole*, généralement désignée sous le nom de *benzine* ou *benzoline* (point d'ébullition 90 à 100°; poids spécifique 0,69 à 0,71); *huile à dégraisser* ou *succédané de l'essence de térébenthine*, résidu de la distillation (commence à bouillir à 120°; poids spécifique 0,75). En Galicie, on n'obtient généralement que de l'*éther de pétrole* ou *kérosélène* (point d'ébullition 42°; poids spécifique 0,640 à 0,650) et de l'*esprit de pétrole* (point d'ébullition 120°; poids spécifique 0,700 à 0,745). Toutefois, lorsqu'on fait des essais, il ne faut pas oublier que chaque fraction renferme encore des quantités appréciables des portions plus ou moins volatiles et que par conséquent les huiles entrent en ébullition entre des limites de température plus étendues que celles qui correspondent au point d'ébullition où elles ont été recueillies.

Distinction de la benzine du pétrole d'avec la benzine du goudron de houille, ou des huiles légères de naphte brut d'avec les huiles légères de goudron de houille. — On se guide à cet effet sur l'odeur et sur les caractères distinctifs suivants: 1° *Point d'ébullition*; la benzine de pétrole commence à entrer en ébullition entre 54 et 60°; celle du goudron de houille à 80°; 2° le *poids spécifique* de la benzine de pétrole varie, à 15°, entre 0,69 et 0,72; celui de la benzine du goudron de houille entre 0,865 et 0,880; 3° l'*asphalte*, le *brai* (résidu de la distillation du goudron de houille) et aussi l'*acide carbonique* sont insolubles dans la benzine de pétrole, mais facilement solubles dans la benzine du goudron de houille; 4° l'*iode* se dissout dans la première avec une couleur rouge framboise, dans la dernière avec une couleur rouge pourpre, semblable à celle d'une solution de caméléon; 5° l'*alcool absolu* ne dissout que la moitié, l'*alcool méthylique* (poids spécifique 0,828), 1/4 à 1/5 seulement de son volume de benzine de pétrole, tandis que la benzine du goudron se mélange en toutes proportions à l'alcool absolu et à volumes égaux avec l'alcool méthylique; 6° quatre volumes d'*acide azotique* (poids spécifique 1,45), chauffés avec la benzine de pétrole, se colorent en brun; mais l'huile n'est que peu attaquée et forme une couche supérieure, tandis que

la benzine du goudron, dans les mêmes conditions, s'échauffe fortement et se mélange à l'acide azotique en produisant une coloration brun foncé. Une partie seulement du produit formé (nitrobenzine) peut se séparer sous forme d'une couche distincte (*Alfred Allen*).

4. **Huiles de graissage pour machines (huiles lubrifiantes).** — Comme il a été dit plus haut, les portions difficilement volatiles du pétrole constituent, après une préparation convenable, une excellente matière lubrifiante, dont l'emploi s'est beaucoup répandu dans ces derniers temps et qui se rencontre dans le commerce sous les dénominations les plus diverses (*vulcanoil* ou *huile de Vulcain*, *staroil* ou *huile de l'étoile*, *globeoil* ou *huile de globe*, *eclipseoil* ou *huile de l'éclipse*, *huile à broches*, *d'opale*, de *cylindres*, de *Möhring*, *valvoline*, *oléonaphte*, etc.). Mais on rencontre aussi très fréquemment dans le commerce des huiles minérales de graissage qui, par suite d'une purification insuffisante et d'addition de déchets sans valeur d'une autre nature, non seulement ne possèdent qu'un faible pouvoir lubrifiant, mais encore exercent une action nuisible. C'est pourquoi il est absolument nécessaire de soumettre ces huiles à un examen sérieux avant de s'en servir. Les conditions que doit remplir une huile pour pouvoir être employée sont à peu près les suivantes : l'huile doit avoir un poids spécifique et une consistance convenables; elle ne doit pas renfermer de produits trop facilement volatils, ni une grande quantité d'hydrocarbures qui se solidifient à froid. Elle ne doit contenir ni substances résineuses, ni acides organiques ou inorganiques, ni créosote, ni acide carbolique, ni parties insolubles en suspension, ni matières mucilagineuses; elle ne doit devenir acide ou se résinifier ni à la température ordinaire, ni à une température plus élevée.

Il résulte de là qu'on aura à effectuer avec une pareille huile les essais suivants :

1. *Détermination du poids spécifique.* — On l'effectue à l'aide d'un aréomètre ordinaire ou d'un aréomètre Baumé, généralement à 15°. Les densités des huiles américaines varient ordinairement entre 0,865 et 0,915; celles des huiles russes entre 0,890 et 0,920. Toutefois on en rencontre dans le commerce dont le poids spécifique est plus élevé (jusqu'à 0,960).

2. *Essai de la consistance ou de la fluidité.* — *Vogel, Albrecht* et d'autres recommandent pour cet essai l'emploi de l'appareil représenté par la figure 66. A est un cylindre en verre avec fond et couvercle en laiton. Dans le couvercle est soudé le petit tube recourbé *a* en laiton, dans le fond, le petit tube de laiton avec robinet *b*. Dans l'axe de A se trouve la burette *c*, d'une capacité de 100 C. C.; elle est munie inférieurement d'un robinet de verre et fermée à sa partie supérieure par un bouchon percé de deux trous. Dans l'un de ces trous est fixé le tube à air *d*, dans l'autre le thermomètre *e*, qui est disposé de façon que l'on puisse lire au-dessus du bouchon les degrés au-dessus de 50°. Du ballon B, dans lequel on entretient de l'eau en ébullition, de la vapeur est amenée, par le tube *a*, dans le cylindre extérieur afin de chauffer l'huile; la vapeur en excès s'échappe par *b* avec l'eau de condensation.

On détermine le temps que des quantités égales d'huiles diverses mettent, à une température de 50°, pour s'écouler de la burette. Le temps nécessaire pour l'écoulement est directement proportionnel à la consistance de l'huile, c'est-à-

dire que plus l'huile aura de consistance, plus elle mettra de temps à s'écouler. Pour cela, lorsque l'on a atteint la température de 50°, on ouvre le robinet de

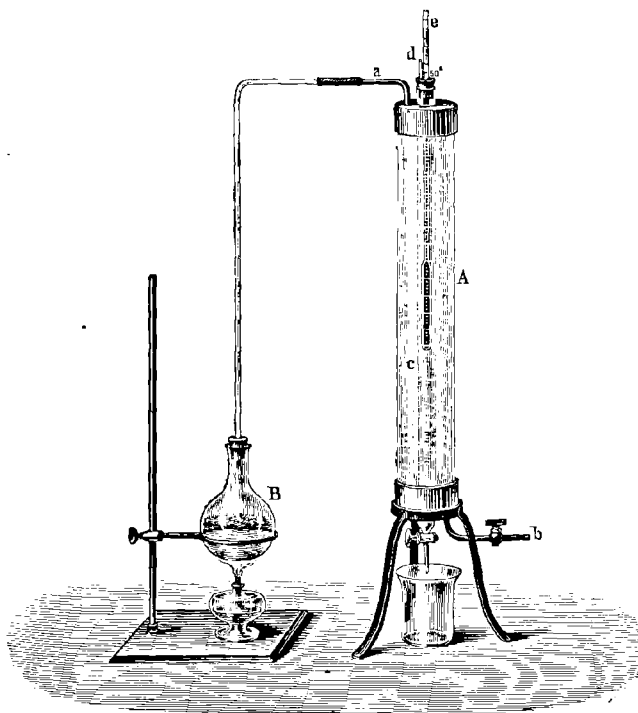


Fig. 66. Appareil pour l'essai de la consistance des huiles lubrifiantes.

la burette, on laisse écouler l'huile de la marque 100 C. C. à la marque 0 C. C., et l'on note au commencement et à la fin de l'expérience l'indication d'une montre à secondes. Naturellement, il faut que le thermomètre soit enfoncé toujours de la même longueur, car autrement des quantités différentes d'huile seraient déplacées par le thermomètre.

La comparaison de la consistance d'une nouvelle huile avec celle d'une huile con-

nue fournit des données suffisantes pour juger de sa qualité.

Comme, dans l'appareil que l'on vient de décrire, la pointe d'écoulement de la burette ne prend que la température du local dans lequel elle se trouve et non celle de l'huile, *F. Fischer* a perfectionné l'appareil de façon que la pointe d'écoulement se trouve également dans le cylindre chauffé. L'appareil est représenté par la figure 67 (1/3 de grandeur naturelle). Le cylindre en cuivre A reçoit l'huile, BB l'eau servant au chauffage. Le tube d'écoulement *a* consiste en un petit tube de platine de 1,2 mm. de diamètre et de 5 mm. de long, qui est renfermé dans un tube de cuivre plus épais. A ses deux extrémités, il s'évase en forme d'entonnoir et peut être fermé à l'aide du petit cône *b* et de la tige *c*. La coulisse de la tige est fixée par trois bras *d* au récipient A, et celui-ci au vase BB par les trois bras *e*.

Pour faire un essai, on remplit A jusqu'à une marque avec 65 C. C. d'huile, le récipient B avec de l'eau, et l'on chauffe celle-ci jusqu'à ce que l'huile, que l'on agite avec le thermomètre, ait pris exactement la température désirée. On place sous l'orifice d'écoulement une petite fiole à col étroit de 50 C. C. de capacité, et l'on note le temps que mettent à s'écouler 50 C. C. d'huile.

3. Recherche des matières facilement volatiles. — Cet essai se fait de la ma-

nière la plus simple, en chauffant bien graduellement l'huile contenue dans un gobelet de verre sur un bain de paraffine ou d'huile et déterminant à l'aide d'un thermomètre plongé dans l'huile la température à laquelle les vapeurs d'huile peuvent être enflammées à l'approche d'une petite flamme. Au lieu du gobelet de verre et du bain de paraffine, *Brenken* se sert d'un creuset en porcelaine, de 4,7 cm. de hauteur et de 6,4 cm. de diamètre intérieur, qu'il remplit d'huile jusqu'à 1,2 cm. du bord et chauffe au bain de sable jusqu'à ce qu'il se forme des vapeurs inflammables. Chaque fois que l'on approche la petite flamme, on retire le creuset du bain de sable.

Une huile lubrifiante ne doit pas, dans cet essai, développer de vapeurs inflammables au-dessous de 150°. Pour de bonnes huiles américaines, le point d'inflammation est situé entre 200 et 300°.

4. *Détermination du point de solidification.* — Cet essai est effectué pour déterminer si l'huile laisse déposer, à certaines températures assez basses, des hydrocarbures solides, ou même si elle se solidifie complètement. On introduit à cet effet l'huile à essayer dans un petit tube à essais; on l'entoure d'un mélange réfrigérant et on laisse reposer pendant plusieurs heures à la température à laquelle on veut faire l'expérience. La température est déterminée à l'aide d'un thermomètre plongé dans l'huile. De bonnes huiles à lubrifier sont encore très fluides à 0°, elles ne prennent la consistance d'un onguent épais qu'entre — 2 et — 10° et se solidifient entre — 6 et — 30°, généralement entre — 10 et — 12°. Les huiles de graissage russes présentent un point de solidification particulièrement bas (*Albrecht*).

5. *Recherche de la résine.* — On évapore à 100 ou 110° une goutte de l'huile à essayer; elle ne doit fournir aucun résidu ou du moins qu'un résidu insignifiant, mais toujours huileux. On se sert pour cet essai d'une épaisse plaque de verre dans laquelle, à l'aide d'un appareil à graver au moyen du sable, on creuse des petites cavités de 5 mm. de diamètre et de 1 mm. de profondeur. On introduit une petite goutte de l'huile dans une de ces cavités et l'on chauffe ensuite pendant 3 à 4 jours au bain d'air. Des produits résineux laissent alors un résidu consistant, solide à froid. On peut aussi reconnaître la présence de la résine, en traitant l'huile par l'acide sulfurique, comme il sera décrit plus loin; il se produit dans ces conditions une coloration brune, quelquefois noire.

Certaines huiles, particulièrement l'huile de résine épurée, ne renferment pas de résine toute formée lorsqu'elles sont raffinées, mais possèdent la propriété très nuisible de se résinifier à chaud sous l'influence de l'oxygène de l'air. Cette

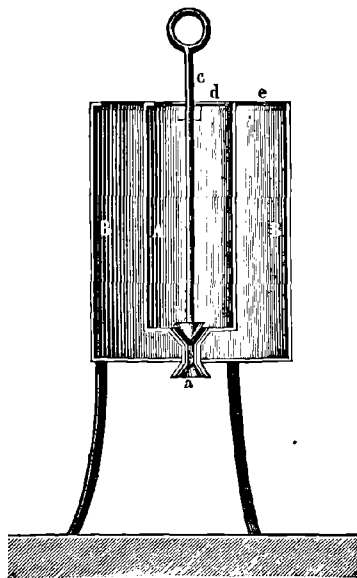


Fig. 67. Appareil de Fischer pour l'essai de consistance des huiles lubrifiantes.

propriété se reconnaît en laissant écouler seulement quelques gouttes de l'huile sur une plaque de verre à la température modérée des appartements et observant si l'huile, après quelques mois, a abandonné un résidu résineux. *Nasmith* a construit dans ce but un appareil particulier. Il consiste en une plaque de fer de 1,8 m. de long et de 12 cm. de large, sur laquelle on a pratiqué suivant la longueur 6 rigoles demi-cylindriques, parallèles entre elles, de 5 mm. de profondeur. À l'une des extrémités de la plaque se trouvent deux vis, à l'aide desquelles on peut lui donner une inclinaison de 1,5 à 5 cm.; on a en outre tracé une graduation dans le sens de la longueur. On verse à la partie supérieure des rigoles les échantillons d'huile à essayer en quantités égales et en même temps, on les laisse couler et l'on observe le temps qui se passe jusqu'à ce que les huiles cessent de couler. Ce temps permet de se rendre compte de la propriété résinifiante. En outre, la vitesse initiale de l'écoulement de l'huile fournit des indications relativement à sa consistance (voyez aussi Chap. XII, 6).

La propriété que possède une huile de se résinifier se reconnaît encore lorsqu'on en fait l'essai au point de vue de ses propriétés lubrifiantes à l'aide des appareils employés dans ce but. Au bout de plusieurs heures, l'huile, lorsqu'elle possède cette propriété, devient visqueuse sur l'axe où elle a été appliquée (voy. Chap. XII, 6).

6. *Recherche des acides inorganiques et organiques.* — On agite pendant longtemps l'huile avec de l'eau chaude; on essaye la couche aqueuse, après qu'elle s'est séparée de la couche d'huile avec du papier bleu de tournesol et une solution de chlorure de baryum. En présence d'acides minéraux, le papier de tournesol devient rouge et, s'il y a de l'acide sulfurique, la liqueur se trouble et devient blanche par l'addition de chlorure de baryum. L'acide sulfurique se rencontre quelquefois dans les huiles lubrifiantes lourdes, qui ont été épurées à l'aide de cet acide.

On reconnaît la présence des acides organiques en général d'après les méthodes qui sont employées pour la recherche de ces acides dans les huiles grasses. Comme les huiles lourdes minérales n'ont que peu de tendance à devenir acides, on n'aura que très rarement à craindre la présence d'un acide organique.

7. *Recherche de la créosote, de l'acide carbolique et des substances analogues.* — On procède d'après la méthode décrite à propos de la paraffine et des huiles minérales. *Brenken* se sert surtout, pour le cas des huiles de graissage, de la réaction avec la lessive de soude; il opère de la manière suivante. Dans un tube à essais gradué, on introduit environ 5 C. C. de lessive de soude à 1,4 de densité, on ajoute 10 C. C. d'huile, on agite énergiquement, on place le tube dans un bain-marie et on chauffe. Au bout de quelques minutes, lorsque l'eau est en ébullition, la totalité de la lessive de soude ajoutée doit de nouveau se séparer sous forme d'un liquide clair. On agite une seconde fois la liqueur chaude et on laisse reposer dans le bain-marie, après quoi la lessive de soude doit rester limpide et se séparer comme la première fois sans diminution de volume. La réaction ne réussit bien que lorsque le petit tube à essais ne contient aucune trace de substance grasse. Si l'on trouve dans cet essai de la créosote, de l'acide carbolique ou des substances analogues, la présence de ces matières est due à une

purification insuffisante, ou bien elles ont été ajoutées à dessein, souvent sous forme d'huile de goudron non lavée. (Pour reconnaître cette dernière, voyez 9.)

8. *Essai par l'acide sulfurique.* — D'après *Brenken*, on procède de la même manière qu'avec la lessive de soude. On introduit dans le petit tube gradué 10 C. C. d'huile et 10 C. C. d'acide sulfurique à 1,55 de densité. On agite énergiquement, on chauffe au bain-marie, etc. L'acide sulfurique ne doit se colorer qu'en jaune clair et non en brun ou en noir. Une légère coloration brunâtre ou noirâtre indique un raffinage insuffisant ou l'addition d'huiles de goudron. La présence de ces dernières se reconnaît par l'essai suivant :

9. *Traitement par l'acide azotique à 1,45 de densité.* — S'il se produit dans cet essai une forte élévation de température, on peut présumer la présence d'huiles de goudron. Comme la grandeur de l'appareil à employer est déterminée par l'intensité de la réaction qui se manifeste, on procède d'abord à un essai préliminaire en petit. S'il ne se produit pas de réaction violente, on introduit dans un petit tube gradué, de 20 C. C. de capacité, 7,5 C. C. d'huile et on chauffe à 15°. On bouche avec un bouchon de liège muni d'un thermomètre et on agite énergiquement. Pour faciliter la lecture, *Brenken* se sert d'un thermomètre dont le réservoir à mercure est à une distance de 15 cm. du point 0°. Si au contraire l'essai préliminaire a donné une vive réaction, on emploie à la place du petit tube un vase plus grand, le bouchon de liège est percé de 2 trous et on introduit dans le second un petit tube de verre ouvert que l'on ferme avec le doigt pendant l'agitation (*Brenken*). On peut déjà reconnaître par le traitement avec la lessive de soude (voir 7) des huiles de goudron non lavées, par suite de leur teneur en acide carbolique et substances analogues.

10. *La détermination des composés non dissous*, que l'huile tient souvent en suspension, s'effectue en mélangeant 10 C. C. d'huile avec 10 C. C. d'éther, filtrant à travers un filtre taré, lavant à l'éther et pesant le résidu (*Brenken*).

11. La présence de *matières mucilagineuses* se reconnaît en agitant avec de l'eau, qui se dépose dans ce cas en présentant un trouble blanchâtre et reste trouble même après filtration à travers du papier suédois. Les substances qui occasionnent le trouble se déposent après un long repos sous forme d'une masse visqueuse (*Brenken*).

2. *Essai du pouvoir lubrifiant.* — Cet essai devrait être effectué pour chaque huile avant son emploi pour le graissage, car lui seul fournit des données exactes sur la valeur d'une huile lubrifiante. Les éloges si fréquents que l'on fait des nouvelles huiles minérales en se rapportant à leur analyse chimique ne signifient absolument rien, car une huile de graissage peut, sous le rapport chimique, être irréprochable, sans cependant satisfaire aux exigences d'une bonne huile au point de vue de sa propriété lubrifiante, et de la manière dont elle se comporte à l'usage. Sous ce rapport, les essais directs du pouvoir lubrifiant, exécutés avec les appareils spéciaux décrits dans le Chapitre XII, 6, Matières grasses lubrifiantes, fournissent seuls des indications certaines.

Dosage des huiles grasses dans les huiles minérales. — Souvent on mélange des huiles lourdes minérales avec des huiles grasses pour préparer des huiles de graissage pour machines. Autrefois on ajoutait généralement aux huiles de Vulcain un peu d'huile de colza, et inversement on dénature fréquemment

l'huile de colza avec de l'huile minérale. Pour déterminer l'huile grasse dans l'huile minérale et inversement, on se sert de préférence de la méthode de *Thomson*.

On fait bouillir le mélange avec de la soude caustique; la masse bouillie est additionnée (pour saturer l'hydroxyde de sodium) de carbonate de sodium, mélangée avec du sable et chauffée. L'huile minérale qui reste est épuisée par de l'éther de pétrole bouillant au-dessous de 88° ou par l'alcool méthylique. On filtre et l'on obtient en distillant le dissolvant un résidu d'huile minérale qui est pesé. Par la différence, on trouve l'huile grasse éliminée par la saponification.

Essai des huiles lourdes au point de vue de leur teneur en paraffine.

— Les résidus difficilement volatiles des raffineries de pétrole américaines constituent depuis quelque temps une importante matière première pour l'industrie de la paraffine, qui s'est principalement développée en Angleterre. Les huiles de Galicie sont aussi pour la plupart riches en paraffine, tandis que les huiles russes ne renferment presque pas de cet hydrocarbure solide. L'essai de la teneur en paraffine s'effectue comme il a été dit précédemment à propos de la détermination de la teneur en paraffine de l'huile brute (voy. p. 152).

Essai des huiles lourdes au point de vue de leur emploi pour la préparation du gaz. — On procède par distillation sèche en petit. La quantité et la nature des gaz formés est déterminée d'après les méthodes ordinaires. Des essais approfondis ont été exécutés dans ce sens, notamment avec des huiles italiennes (*Quadri, Mantelli et Besana*): 1 kgr. d'huile a fourni en moyenne entre 0,5 à 0,5 (limites extrêmes 0,264 à 0,560) mètres cubes d'un gaz brûlant avec une flamme claire.

CHAPITRE VII

MÉTAUX

1. FER.

Généralités. — La métallurgie du fer comprend la préparation de la *fonte* (grise, truitée et blanche) et celle du *fer malléable* (fer soudé et fer fondu, qui, suivant la dureté, se distinguent en fer doux et acier). Les matières premières employées pour la préparation de la fonte sont les *minerais de fer*, composés oxygénés du fer contenant une plus ou moins grande proportion d'eau chimiquement combinée, lesquels sont chargés dans le haut fourneau avec des *fondants* appropriés, destinés à former une scorie offrant une fusibilité convenable; les matières premières de la préparation du fer malléable sont aussi des minerais de fer ou bien, comme c'est le cas le plus fréquent, la *fonte* préparée avec ces minerais.

La marche de la fabrication n'est pas encore contrôlée dans toutes les usines par des essais chimiques effectués régulièrement sur les matières premières et les produits fabriqués. C'est surtout dans les petites usines, où les frais d'entretien d'un laboratoire se font plus sentir, que l'on se base uniquement sur les enseignements de la pratique et les essais empiriques. Malgré cela, aucun métallurgiste instruit ne méconnaîtra l'utilité de pareils essais. Ils ont une importance toute particulière dans la conduite rationnelle de la *marche d'un haut fourneau*, soit pour reconnaître le caractère des *minerais* dont on dispose, soit pour le calcul stœchiométrique des éléments qui doivent entrer dans la composition du *lit de fusion*, afin d'obtenir la fonte avec la qualité que l'on désire, soit (surtout lorsque le produit offre une qualité défectueuse) pour déterminer la composition de la *fonte* et des *scories* (ce qui permet en même temps de contrôler l'exactitude du calcul stœchiométrique relatif à la formation du lit de fusion), soit enfin pour pouvoir apprécier plus sûrement, en analysant de temps en temps les *gaz*, la marche du haut fourneau et la distribution de la température à l'intérieur de ce dernier. Les essais chimiques effectués régulièrement sont aussi d'une utilité incontestable pour la *préparation du fer malléable*, et particulièrement pour les nouvelles branches de cette industrie, que ce soit pour la simple détermination de la valeur d'une matière première (fonte, ferro-manganèse, minerais) ou d'un produit, ou pour l'*explication scientifique de phénomènes* offrant de l'importance pour la marche de l'opération et sur les causes desquels le prati-

cient, sans le secours de la chimie analytique, se livre facilement à des hypothèses erronées. Mais si ce but doit être atteint de façon que dans toutes les petites usines l'essai empirique soit aussi remplacé par l'essai chimique, il faut que le métallurgiste lui-même, le directeur de l'exploitation ou un de ses aides soient en état, avec leurs autres occupations, d'effectuer l'essai; et pour cela il est nécessaire que les méthodes dont ils doivent se servir puissent être appliquées avec des appareils simples et un nombre aussi petit que possible de réactifs que l'on puisse se procurer dans le commerce ou au moins faciles à préparer.

MATIÈRES PREMIÈRES.

Prise de l'échantillon. — La composition d'un morceau isolé pris dans un tas de minerais ou de scories présente souvent des différences considérables avec la composition moyenne. C'est pour cela que, pour obtenir un échantillon moyen exact, on concasse d'abord un grand nombre de morceaux. Si le minerai est en gros morceaux et si l'on a à sa disposition une machine à broyer (bocard, cylindres broyeurs, brise-pierres), ce qu'il y a de mieux c'est, après avoir enlevé à l'aide d'un balai la poussière de minerai encore adhérente à la machine, de réduire à l'aide de celle-ci, en fragments de la grosseur d'une noix, quelques hectolitres du minerai. Sur cette masse ainsi concassée on prend à l'aide d'une cuiller environ 1 kgr. de substance, que l'on réduit en une poudre grossière dans un grand mortier en fonte dure ou mieux en acier; on étend ensuite la poudre sur une table plane en lui donnant la forme d'un cercle, dont on prélève la quatrième partie en forme de quadrant, on broie de nouveau cette portion, on en prend encore un quart, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'enfin il reste comme échantillon moyen une petite quantité (20 à 50 gr.), que l'on passe sur un tamis à mailles de 0,4 mm. de côté. S'il reste sur le tamis quelques fragments grossiers n'ayant pu traverser les mailles, on les broie de nouveau, puis on les mélange avec soin avec la poudre fine; ce résidu consiste fréquemment en petits fragments dont la composition diffère de celle de la poudre. Si le minerai a été livré à l'état de menus fragments, le concassage à la machine devient inutile; on prend alors à l'aide d'une cuiller, dans différents endroits du tas, de petites quantités du minerai (au moins 1 kgr. en tout, et un peu plus lorsque la matière est en fragments plus grossiers) et les broie comme il vient d'être dit.

Afin d'expulser complètement l'eau hygroscopique, on dessèche l'échantillon tamisé à 110 ou 120°. Lorsque la teneur en humidité est grande, il est convenable de dessécher préalablement sur la voûte d'un four ou ailleurs l'échantillon brut du minerai, avant de procéder à son broyage.

Minerais de fer. — I. **Essai par voie sèche ou par fusion**¹. — Depuis que les méthodes d'analyse par voie humide se sont perfectionnées, l'essai par voie sèche, qui était autrefois un important moyen de contrôle de la fabrication de la fonte, n'est plus maintenant que rarement employé, lorsqu'il ne s'agit que de se rendre compte de la valeur des différentes sortes de minerais; mais il peut être

¹ Voyez C. BALLING, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, traduit par L. GAUTIER, Paris, 1881.

très utile, lorsqu'un mélange de minerais avec les fondants, préparé d'après des proportions stœchiométriques, doit être essayé en petit, avant qu'il soit procédé à sa fusion dans le haut fourneau.

L'essai par voie sèche consiste en une fusion au creuset avec du charbon, opération dans laquelle le fer est réduit et se rassemble au fond du creuset sous forme d'un régule ou culot, tandis que les autres éléments solides se réunissent en une scorie. Le culot contient naturellement du carbone (jusqu'à 5 p. 100); ordinairement du silicium (généralement de 0,5 à 1,5 p. 100, suivant les circonstances qui favorisent la réduction du silicium, mais la proportion peut s'élever jusqu'à 10 p. 100); très fréquemment du manganèse (depuis des traces jusqu'à 40 p. 100, suivant la teneur en manganèse du minerai); du cuivre, du cobalt, du nickel, etc., peuvent aussi s'y rencontrer. En un mot, l'essai par fusion donne en réalité de la fonte, et le poids du culot ne représente pas la teneur en fer pur de l'échantillon, mais le rendement en fonte; il peut par conséquent servir pour contrôler le rendement dans le haut fourneau. Afin que pendant la fusion le culot se sépare nettement de la scorie qui se forme en même temps, et surtout pour que des quantités anormales de corps étrangers ne soient pas réduites et absorbées par le régule, il faut que la scorie ait une composition telle qu'elle puisse fondre à la température du fourneau où l'essai est effectué et, autant que cela se peut, que sa composition se rapproche le plus possible de celle d'un bon laitier. Mais la gangue d'un minerai est rarement constituée de façon qu'elle puisse remplir cette condition, et c'est pour cela que l'on mélange avec l'échantillon des *fondants* convenablement choisis. Comme les éléments constitutifs d'un laitier sont l'acide silicique, la chaux (avec un peu de magnésie) et l'alumine et que sa composition quantitative moyenne se rapproche de celle d'un bisilicate, dans lequel la proportion de l'alumine par rapport à celle des autres bases n'a pas coutume d'être beaucoup plus petite que $\frac{1}{12}$ et beaucoup plus grande que $\frac{1}{23}$, il sera important de choisir les fondants aussi convenables que possible pour la formation d'une pareille scorie. Il faudra, en conséquence, presque toujours ajouter au minerai soit de la chaux et de l'acide silicique, soit de l'acide silicique et de l'alumine, et par suite employer comme fondants, comme dans l'opération en grand, du carbonate de calcium (marbre, craie), du quartz ou de l'argile (schiste argileux, argile à porcelaine, etc.). Si maintenant (lorsqu'il s'agit de contrôler le rendement d'une sorte de minerai employée depuis longtemps déjà, et souvent essayée) ses propriétés générales sont déjà connues, on se sert des fondants que les expériences précédentes ont montré comme les plus convenables; mais si l'on a affaire à un nouveau minerai, l'essayeur doit se baser sur les qualités extérieures pour le choix des fondants à employer. Dans ce cas, on fond ordinairement plusieurs échantillons avec des fondants différents, et les résultats obtenus, surtout en ce qui concerne les caractères extérieurs des scories, fournissent un moyen de *connaître par voie empirique les propriétés du minerai*.

Les proportions suivant lesquelles plusieurs sortes de minerais doivent être mélangées entre elles et avec les fondants, pour être traitées ensemble dans le haut fourneau, peuvent aussi être déterminées empiriquement de la même manière, ou du moins, comme on l'a déjà indiqué, la voie sèche peut servir pour l'essai préliminaire de la fusibilité d'un lit de fusion préparé suivant des propor-

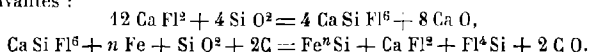
tions stœchiométriques; et c'est cette application de l'essai par voie sèche qui devrait être actuellement la plus fréquente.

Cependant, si l'on fait abstraction de cette dernière application de l'essai par voie sèche, si l'on ne veut par conséquent que déterminer d'une manière certaine le rendement en fonte et tirer des conclusions générales sur la fusibilité du minerai, on peut avec avantage choisir des fondants qui ne soient pas employés en grand, mais qui lors de la fusion au creuset favorisent la production d'une scorie facilement fusible et par conséquent la réussite de l'essai; à ces fondants appartiennent le spath fluor¹, le verre blanc exempt de fer et de plomb, etc.

Les fondants usités dans les laboratoires des usines à fer, lorsque le rendement en fonte doit seul être déterminé, sont les suivants :

DÉSIGNATION DES FONDANTS	PARTIES DE FONDANTS à ajouter pour 1 partie de minerai
<i>a.</i> Pour des minerais dont la gangue n'est pas nettement reconnaissable :	
1. Bonne scorie de haut-fourneau autant que possible exempte de fer.	0,5
2. Mélange à parties égales de verre blanc (exempt de fer et de plomb) et de carbonate de calcium (spath calcaire, marbre, craie)	0,5
<i>b.</i> Pour des minerais avec gangue quartzuse reconnaissable, ainsi que pour les scories d'affinage et de corroyage riches en fer :	
Si le minerai contient en même temps de l'aluminium et de l'acide silicique :	
3. Mélange de 1 partie de verre et de 4 parties de carbonate de calcium.	0,5 à 0,7
Si le minerai ne contient pas d'alumine :	
4. Mélange de 1 partie d'argile et de 2 parties de carbonate de calcium.	0,5 à 0,7
<i>c.</i> Pour des minerais dans lesquels l'argile prédomine (fers argileux) :	
5. Carbonate de calcium	0,25 à 0,4
6. Si la teneur en acide silicique est faible, mélange de 1 partie de verre et de 2 parties de carbonate de calcium.	0,4 à 0,6
<i>d.</i> Pour des minerais avec gangue calcaire (reconnaissable à l'effervescence qui se produit lorsqu'on humecte le minerai avec des acides) :	
7. Mélange de 1 partie d'argile exempte de fer et de 2 parties de quartz	0,5 à 0,5

¹ Le spath fluor produit des scories très facilement fusibles, mais en présence de quartz il favorise beaucoup l'absorption du silicium par le fer, parce qu'il se forme tout d'abord du silicofluorure de calcium, qui cède son silicium au fer liquide. On peut représenter ces réactions par les formules suivantes :



Il résulte de là que dans l'essai avec addition de spath fluor on obtient souvent un rendement beaucoup trop grand, et que ce fondant ne doit être employé qu'avec précaution.

Lorsque la nature du minéral est très douteuse et qu'on ne peut découvrir avec certitude que l'absence d'une gangue calcaire, on ajoute aux fondants n^{os} 1 à 6 un peu de spath fluor (environ $\frac{1}{4}$ du mélange), ce qui dans presque tous les cas facilite la fusion.

Ustensiles nécessaires pour l'essai par voie sèche. — Ce sont :

1. *Un fourneau à creusets.* — Le plus convenable est un fourneau à cuve avec courant d'air naturel. [Les figures 68, 69 et 70 représentent un fourneau à vent du laboratoire de la fonderie de Příbram (Bohême). La maçonnerie qui forme le foyer A est traversée par des tiges de fer *ab*, qui sont fixées dans le mur du laboratoire et en assurent la solidité; le renard S fait communiquer le foyer avec la cheminée N. L'ouverture de charge T est fermée à l'aide d'un couvercle en

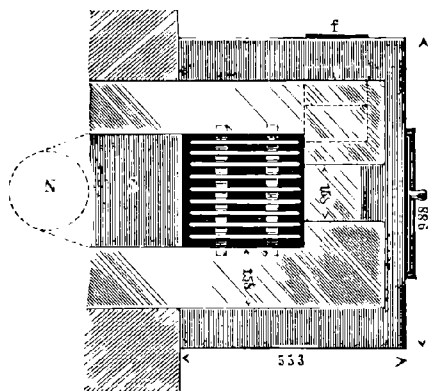


Fig. 69. Fourneau à vent (plan).

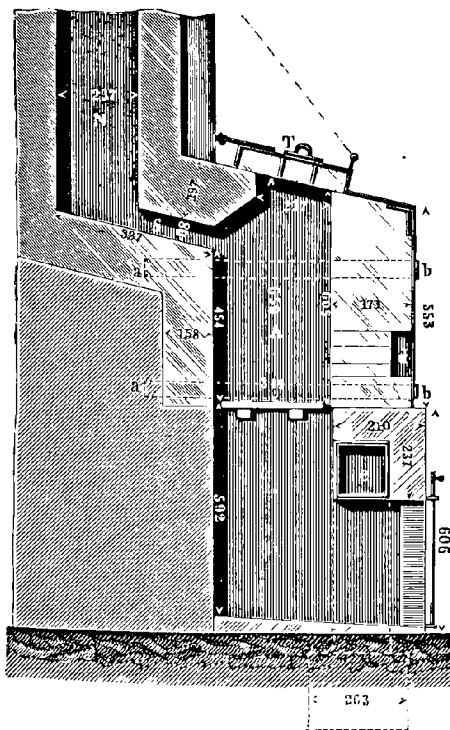


Fig. 68. Fourneau à vent (coupe verticale).

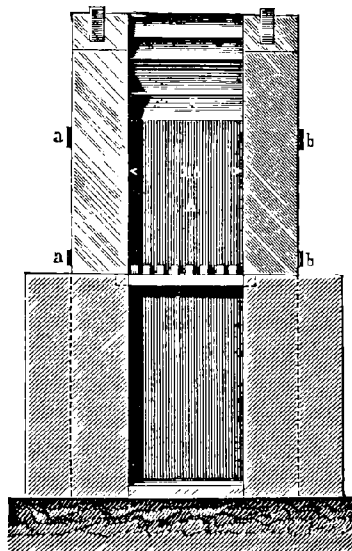


Fig. 70. Fourneau à vent (coupe transversale).

tôle garnie de briques réfractaires, que l'on peut soulever ou abaisser facilement au moyen d'une chaîne et d'un contrepoids. Dans la paroi antérieure se trouve

une ouverture *d*, par laquelle on peut retirer les creusets du feu, une fois la fusion effectuée; elle est habituellement bouchée avec des briques. La grille peut recevoir huit creusets; elle se compose de barreaux en fer mobiles reposant sur deux traverses fixées dans la maçonnerie; *e* est un évent s'ouvrant dans le cendrier et muni du registre *f*, qui permet de régler le tirage suivant la température que l'on veut atteindre, ce que l'on peut aussi faire au moyen d'une soupape placée sur la cheminée ou du tiroir dont est pourvue la porte du cendrier. La cuve a une hauteur de 454 mm., et ses deux autres dimensions sont égales à 516 et à 549 mm.; la largeur de l'ouverture de charge est de 257 mm.; la hauteur du renard est de 80 mm.; le diamètre intérieur de la cheminée est égal à 257 mm. et la hauteur de celle-ci est de 12 m. La grille se trouve à 527 mm. au-dessus du fond du cendrier, et l'évent a une section carrée de 132 mm. de côté.]

2. *Creusets*. — Les creusets de Hesse avec pied sont les meilleurs; ils doivent avoir 45 mm. de diamètre intérieur, 55 mm. de hauteur, et leur pied doit être haut de 90 mm. Avant de s'en servir, il faut les munir d'un revêtement intérieur en charbon ou *brasque*, qui a pour but d'empêcher les parois du creuset d'être attaquées par l'essai ou de jouer le rôle de corps réducteur. On pulvérise le charbon de bois ordinaire, on le passe sur un tamis de crin et on humecte la

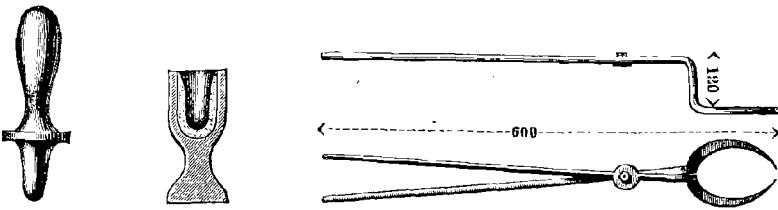


Fig. 71. Moine. Fig. 72. Creuset brasqué.

Fig. 73. Pince à creusets.

poudre avec une solution faible de gomme arabique, jusqu'à ce qu'elle ait acquis assez de consistance pour se pelotonner sans que la main soit mouillée; on remplit le creuset avec la masse et on y produit une cavité à l'aide d'un *moine* en bois ou en laiton tourné parfaitement poli (fig. 71), que l'on fait pénétrer dans le charbon en lui imprimant un mouvement de rotation, jusqu'à ce qu'on arrive à toucher le bord du creuset, puis on retire le *moine* de la même manière. On fait ensuite sécher les creusets en les plaçant dans un lieu chaud. La surface interne de la brasque doit être parfaitement lisse et exempte de fissures. La figure 72 représente un creuset muni de sa brasque.

3. *Pince*. — Une pince de forme convenable pour retirer les creusets du feu (fig. 73).

Pratique de l'essai par voie sèche. — On procède de la manière suivante : On pèse 2 grammes du minéral à essayer; dans une capsule à mélanges en porcelaine ou en laiton (fig. 74) on le mêle avec les fondants également pesés (ou, si l'on a un peu d'habitude, mesurés avec une petite cuiller), on fait tomber le mélange avec précaution au milieu du creuset et, en frappant plusieurs fois ce dernier sur la table, on tasse fortement le minéral. Si des particules de minéral sont restées adhérentes sur les parois de la brasque, il faut avoir soin de les faire

tomber à l'aide d'un petit pinceau. Maintenant on remplit complètement avec de la poudre de charbon bien sèche l'espace resté vide au-dessus du minerai et l'on ferme le creuset avec un couvercle en charbon de bois de forme circulaire, ou à défaut de ce dernier, avec un couvercle en argile ou en graphite muni dans son milieu d'un petit trou pour le dégagement des gaz. Cela fait, on dispose les creusets dans le four suivant un ordre déterminé, en les posant chacun sur un support ou *fromage* en argile réfractaire de 30 mm. d'épaisseur, parce que dans le voisinage de la grille l'air froid qui pénètre dans le fourneau, surtout lorsqu'on emploie un combustible dense, produit un refroidissement trop grand. Un coke peu riche en cendre et cassé en morceaux de 4 à 5 cm. de diamètre est le combustible le plus convenable. On peut aussi se servir de charbon de bois, mais il est généralement beaucoup plus cher, et son emploi est parfois dangereux pour le voisinage à cause des nombreuses étincelles qui se dégagent par la cheminée. Avec la main on place avec précaution des morceaux de charbon autour des creusets, puis lorsqu'il n'y a plus à craindre que ceux-ci soient renversés, on met le combustible de façon à remplir le fourneau jusqu'au renard, enfin on allume le feu de haut en bas au moyen de bois sec enflammé ou de charbons incandescents. Lorsque le feu s'est propagé jusqu'à la grille, on ajoute de nouveau combustible et l'on recommence aussi souvent que cela est nécessaire pour que les creusets

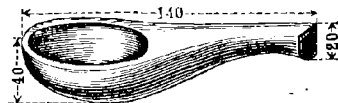


Fig. 74. Capsule à mélanges.

restent toujours couverts de charbons ardents. Au commencement, on donne un faible tirage (afin de ne pas produire une scorification prématurée des oxydes de fer), et ce n'est que vers la fin de la fusion que l'on ouvre complètement le registre de la cheminée. On maintient le fourneau plein pendant une heure à une heure un quart et ensuite on cesse d'ajouter du charbon, de sorte que la fusion dure en tout une heure et demie. Le mieux est de retirer les creusets encore chauds (afin d'éviter leur adhérence trop forte à la grille); après le refroidissement, on enlève le couvercle et l'on vide le creuset. Si l'essai est bien réussi, le culot, de forme à peu près sphérique, se trouve tout à fait au fond du creuset, et par-dessus est la scorie vitreuse ou pierreuse, qui ne doit contenir dans sa masse que très peu de globules de fonte. Après examen de la scorie, on la broie dans un mortier, puis, ayant versé la poudre dans une capsule de verre ou de porcelaine, on recherche à l'aide d'un aimant si elle contient des grains de fer. Avec le doigt ou une barbe de plume, on détache ces derniers de l'aimant après avoir, en secouant celui-ci plusieurs fois, fait tomber les particules de scories adhérentes, et on les pèse avec le culot.

Conclusions à tirer de l'essai par voie sèche relativement à la composition du lit de fusion. — Lorsque les *fondants ont été exactement choisis*, la scorie est de couleur claire, le culot est résistant, sa cassure est gris clair ou truitée, ou bien, si la teneur en manganèse est considérable, elle est blanche, elle ressemble à la fonte miroitante; lorsque les *fondants sont trop basiques*, la scorie est pierreuse ou terreuse, le culot est fragile, il est traversé par de grandes lames de graphite, et sa surface en est recouverte; en outre, par suite d'une plus grande teneur en silicium, le culot a coutume d'être plus lourd qu'avec des fondants plus

pauvres; des *fondants trop riches en acide silicique* donnent un culot tenace, malléable, qui par suite de réduction et de carburation incomplètes est plus léger qu'avec des fondants bien choisis, et la scorie est verte ou noire. Si la scorie offre une coloration améthyste, violette ou brunâtre, cela indique que le minerai contient du *manganèse*; si le minerai renferme du *soufre*, on remarque à la surface du culot de petites dépressions particulières et sa cassure est fortement truitée ou blanche¹; s'il contient du *phosphore*, la surface du culot est lisse, sa cassure est blanche, il offre une grande fragilité; on reconnaît la présence du *titane* à un reflet cuivré dans différents points de la surface du culot.

Dans les usines à fer, où le rendement doit être contrôlé à l'aide de l'essai par voie sèche, on a coutume de considérer une différence de 0,5 p. 100 entre les résultats de deux essais du même minerai comme la plus grande qui puisse être tolérée.

II. Essai par voie humide. Éléments des minerais de fer. — Les minerais de fer contiennent, outre le *fer* (qui peut se trouver sous forme de protoxyde, de peroxyde ou sous ces deux formes dans le même minerai), presque toujours de l'*acide silicique* et au moins des traces de *manganèse* (le fer spathique est le minerai le plus riche en manganèse, il peut en contenir jusqu'à 20 p. 100); ordinairement des quantités plus ou moins grandes de *calcium*, de *magnésium*, d'*aluminium*, d'*acide phosphorique* (sous forme de vivianite, d'apatite, etc.), de *soufre* (dans les pyrites, la galène, la blende, le gypse, le spath pesant): fréquemment du *cuivre* (sous forme de cuivre pyriteux), de l'*acide carbonique* (dans les fers spathiques, les sphérosidérites et les minerais qui se rencontrent dans le calcaire ou la dolomie), de l'*eau* (dans toutes les limonites, les fers spathiques effleuris, etc.), des *substances organiques* (dans un grand nombre de limonites de formation récente, les sphérosidérites et surtout dans les fers des houillères ou blackband); souvent du *baryum* (sous forme de spath pesant ou de withérite), du *plomb* (sous forme de galène); du *zinc* (sous forme de blende, de calamine; surtout abondant dans la franklinite); quelquefois de l'*oxyde de chrome* (dans les fers chromés et plusieurs minerais de fer magnétique), de l'*acide titanique* (dans les fers titanés et dans un grand nombre de fers magnétiques, d'hématites et de limonites), de l'*arsenic*, de l'*antimoine*, du *cobalt*, du *nickel*, des *alcalis*.

Pratique de l'essai. — Il faut toujours, pour l'essai par voie humide, que le minerai soit réduit en une poudre beaucoup plus fine que pour l'essai par voie sèche. À cet effet, on broie dans un mortier en agate, jusqu'à qu'on ne sente plus de petits grains entre les doigts, l'échantillon trituré et pulvérisé comme il a été dit précédemment.

Analyse qualitative. — Si, indépendamment de la teneur en fer, on doit aussi déterminer les autres éléments contenus dans le minerai, on procède d'abord à l'*essai qualitatif* de ce dernier. Pour rechercher le *manganèse*, on fond sur une lame de platine une petite quantité du minerai avec une fois son poids de carbonate de sodium et un peu de salpêtre: en présence du manganèse, la masse fondue prend une coloration verdâtre; pour rechercher l'*acide phosphorique*, on fait digérer

¹ Voyez plus loin (Dosage du soufre dans le fer) relativement à une méthode de dosage approximatif de soufre, indiquée par Eggertz.

pendant longtemps le minéral réduit en poudre fine avec de l'acide azotique à 1,2 de densité, ou, s'il n'était pas décomposé par cet acide, avec de l'eau régale, on évapore et on ajoute de l'acide azotique, on étend avec un peu d'eau, on filtre, on verse dans la solution fortement acide une quantité d'ammoniaque suffisante pour que le précipité qui prend naissance ne se redissolve qu'après plusieurs agitations de la liqueur (ou, s'il n'y a pas un grand excès d'acide, on ajoute un peu de nitrate d'ammonium au lieu d'ammoniaque), puis à la solution de fer, chauffée à environ 40°, on ajoute goutte à goutte une égale quantité de solution de molybdate d'ammonium⁴ également chauffée, et l'on agite; il se produit alors, dans le cas de la présence d'acide phosphorique, un précipité jaune (qui ne prend naissance qu'au bout de quelque temps, si l'acide phosphorique est en très petite quantité). Pour découvrir le *soufre et l'acide sulfurique*, on soumet le minéral à une fusion réductrice au chalumeau sur le charbon, on dissout la masse fondue et avec la solution on humecte une pièce d'argent (tache brune). On reconnaît les *substances organiques* à la disparition, sous l'influence de la calcination, de la couleur noire du résidu du traitement par l'acide chlorhydrique; on reconnaît la présence de l'eau en chauffant le minéral dans un petit tube à essais, et celle de l'acide carbonique à l'effervescence qui se produit lorsqu'on arrose l'échantillon avec un acide. Pour découvrir le *cuivre*, on plonge dans la solution concentrée du minéral un gros fil de platine et on l'introduit dans la flamme d'une lampe à gaz de *Bunsen* ou d'une lampe à alcool (cette dernière est la plus convenable pour le chalumeau); le cuivre est dénoté, si la flamme se colore en vert ou en bleu (en présence d'acide chlorhydrique); en procédant comme il suit, le résultat est plus certain: on précipite d'abord le peroxyde de fer par l'ammoniaque, après avoir ajouté du chlorure d'ammonium dans la solution du minéral; dans le liquide filtré acidifié on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, et l'on essaie le précipité ainsi produit comme il vient d'être dit, ou au chalumeau dans la perle de borax. Pour trouver le *plomb*, on ajoute de l'acide sulfurique à la solution faiblement acide et l'on évapore jusqu'à ce que la liqueur soit réduite à un petit volume, opération pendant laquelle il se dépose du sulfate de plomb blanc insoluble (que l'on distinguera du sulfate de baryum à la manière dont il se comporte en présence du sulfure d'ammonium). On reconnaît l'*arsenic*, même en petite quantité, à l'odeur alliée qui se dégage lorsqu'au chalumeau sur le charbon on soumet le minéral à une fusion réductrice, avec du carbonate de sodium. En procédant de la même manière avec un minéral contenant de l'*antimoine*, si ce métal est en quantité un peu grande, il se produit un enduit blanc, disparaissant lorsqu'on souffle dessus; si l'antimoine est en très petite quantité, le procédé suivant est beaucoup plus sensible: on évapore plusieurs fois à sec avec de l'acide chlorhydrique, afin d'expulser complètement l'acide azotique, la solution du minéral dans l'eau régale, on dissout le résidu dans un peu d'acide chlorhydrique et l'on met la solution dans le couvercle d'un creuset de platine avec une petite baguette de zinc; des traces d'antimoine sont alors décelées par une tache brune qui se produit autour de la baguette de zinc et que l'acide azotique

⁴ Voyez pour la préparation de ce réactif, Chapitre IX, *Engrais commerciaux*.

fait disparaître immédiatement, mais non l'acide chlorhydrique; des quantités plus grandes donnent lieu à un dépôt noir d'antimoine métallique. La présence du *zinc*, si ce métal est en quantité un peu grande, est dénotée par l'enduit blanc, jaune à chaud, qui prend naissance lorsque, au chalumeau sur le charbon, on soumet le minerai à une fusion réductrice avec du carbonate de sodium; il vaut mieux séparer d'abord le fer et l'alumine au moyen de l'ammoniaque, après avoir ajouté du chlorure d'ammonium à la solution du minerai, puis acidifier la liqueur avec de l'acide acétique, y faire passer un courant d'hydrogène sulfuré et alors traiter, comme il vient d'être dit, le précipité ainsi produit (lequel, s'il est coloré en noir, peut contenir en même temps du cuivre, du cobalt et du nickel). Le *cobalt* et le *nickel* restent sous forme de sulfures noirs, lorsqu'on traite par de l'acide chlorhydrique très étendu le précipité produit dans la solution du minerai par l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium, et les sulfures peuvent être essayés au chalumeau (le *cobalt* colore en bleu intense dans les flammes de réduction et d'oxydation les perles de borax et de sel de phosphore; le *nickel*, dans la flamme d'oxydation, communique à la perle de borax une coloration rougeâtre à chaud et pâlisant par le refroidissement). Pour reconnaître le *chrome*, on fond le minerai avec du carbonate de sodium, on épuise la masse fondue par l'eau, on acidifie avec de l'acide acétique et on ajoute de l'acétate de plomb (précipité jaune). Lorsqu'on traite le minerai par des acides, le *baryum*, s'il se trouve sous forme de spath pesant, reste avec l'acide silicique, et on peut le reconnaître à la coloration vert jaune qu'il communique à la flamme du gaz; on peut aussi désagréger le résidu avec du carbonate de potassium et de sodium, épuiser le produit avec de l'eau, dissoudre le résidu dans l'acide chlorhydrique et précipiter par l'acide sulfurique. Pour rechercher l'*acide titanique*, on fond le minerai avec du bisulfate de potassium, on dissout la masse fondue dans l'eau froide, on filtre pour séparer l'acide silicique, et dans une partie de la solution obtenue on met une petite baguette de zinc; au bout de quelque temps, dans le cas de la présence de l'acide titanique, la solution prend une coloration violette; si le résultat de cet essai est douteux, on réduit l'oxyde de fer dans une autre portion de la solution au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré, puis on fait bouillir la liqueur pendant longtemps dans un courant d'acide carbonique; on précipite ainsi de l'hydrate d'acide titanique, qui donne avec le sel de phosphore dans la flamme de réduction une perle jaune à chaud, violette à froid, mais devenant rouge si l'on ajoute du sulfate de protoxyde de fer. La recherche de l'*aluminium*, du *calcium* et du *magnésium* est à peine nécessaire, parce qu'on peut admettre que ces corps se trouvent, au moins à l'état de traces, dans tous les minerais, et l'absence fortuite de l'un d'eux n'apporterait aucun changement notable dans l'essai quantitatif.

Analyse quantitative. — Dans cette analyse, on emploie une partie de l'échantillon du minerai pour le dosage du fer, une autre partie pour le dosage de l'acide phosphorique, une troisième pour celui du soufre, une quatrième pour celui de tous les métaux lourds et terreux qui se trouvent à côté du fer; si l'acide carbonique, l'eau et les substances organiques doivent aussi être déterminés, on peut également se servir pour cela de quantités particulières, ou bien on procède à cette détermination avant l'une des autres.

Dissolution et désagrégation des minerais. — La plupart des minerais sont suffisamment attaqués par les acides, surtout par l'acide chlorhydrique concentré, pour que les dissolutions ainsi obtenues puissent servir pour la détermination de leur valeur. Mais pour cela il faut, comme on l'a déjà mentionné, que l'échantillon se trouve dans un état de division extrême, que les acides employés soient concentrés (s'il s'agit de l'acide sulfurique, on se sert d'un mélange de $\frac{1}{2}$ partie de l'acide concentré avec $\frac{1}{2}$ partie d'eau), et que l'on ne craigne pas la peine d'agiter doucement et fréquemment, ou même sans interruption, le mélange des acides avec le minerai, pendant qu'il est chauffé à une température variable avec la nature de l'acide employé (si c'est de l'acide chlorhydrique concentré, pas plus haute que 50° ; si c'est de l'acide sulfurique, à l'ébullition). S'il reste un résidu coloré, on le sépare par le filtre, on le lave, on le dessèche et on le calcine avec le filtre dans un creuset de platine incliné; il est quelquefois nécessaire, avant la filtration, d'évaporer la solution au bain-marie à siccité complète, d'humecter le résidu avec l'acide, puis d'étendre avec de l'eau. Si, après la calcination, le résidu n'est pas blanc ou si du moins sa coloration permet de supposer qu'une partie de la substance recherchée est restée non dissoute (la couleur est rouge en présence de fer), on le fond dans un creuset de platine avec cinq fois son poids de carbonate de potassium et de sodium, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de bulles gazeuses, on ramollit la masse fondue avec de l'eau, on l'acidifie avec précaution dans une capsule de porcelaine et l'on dissout ainsi le fer, le manganèse, l'aluminium, etc.; afin d'isoler la silice, on évapore à sec, on humecte de nouveau avec un acide et, après addition d'eau, on verse la solution sur un filtre qui retient la silice. On réunit le liquide filtré à la première solution.

Dosage du fer. — Ce dosage est effectué par *analyse volumétrique*¹, d'après l'une des deux méthodes qui vont être décrites, la méthode par le caméléon ou la méthode par le protochlorure d'étain².

Pour transformer le protoxyde de fer en peroxyde, on emploie quelquefois, surtout dans les usines anglaises, une solution de bipyrochromate de potassium (chromate acide de potassium). Une critique de cette méthode est donnée plus loin, page 184, parce qu'elle sera mieux comprise qu'ici.

Pour les minerais qui ne contiennent le fer que sous forme de peroxyde, sans traces de protoxyde, pour toutes les hématites rouges et brunes, ainsi que pour un grand nombre de minerais magnétiques, dans lesquels le peroxyde prédomine, la *méthode par le protochlorure d'étain* offre sur la *méthode par le caméléon* ce grand avantage, que l'analyse peut être effectuée aussitôt que la dissolution du minerai est achevée. Elle doit, par suite, être toujours préférée lorsqu'il s'agit

¹ Voyez C. BALLING, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, traduit de l'allemand par J. GAUTIER, p. 204, Paris, 1881.

² En présence de la grande importance qu'offre la détermination de la teneur des minerais de fer et à cause de l'observation, plusieurs fois faite par l'auteur, que les jeunes chimistes sortant des universités ne sont pas toujours suffisamment familiarisés avec les méthodes volumétriques, qui conviennent si bien pour les laboratoires des usines à fer, la description de ces méthodes a été donnée avec un peu plus de détails qu'il n'était peut-être nécessaire. C'est pourquoi nous prions le lecteur expérimenté de nous pardonner d'être entré dans des détails aussi étendus.

d'essayer des hématites rouges et des hématites brunes exemptes d'oxydure. Au contraire, elle perd de sa valeur avec les minerais contenant du protoxyde, parce que la transformation de l'oxydure en perchlorure, qui est alors nécessaire, et l'expulsion de l'agent oxydant employé en excès, demandent au moins le même temps que la réduction du peroxyde en oxydure, qu'il faut effectuer lorsqu'on emploie la méthode par le caméléon. Cependant, dans les cas où un minerai est plus facilement décomposable par l'acide chlorhydrique que par l'acide sulfurique, la méthode par le protochlorure d'étain, même si le minerai renferme du protoxyde de fer, devrait être préférée à la méthode par le caméléon, parce que celle-ci exige une solution sulfurique.

Si la décomposition du minerai par les acides (par l'acide sulfurique ou par l'acide chlorhydrique, suivant que l'on emploie l'une ou l'autre méthode) peut être poussée assez loin pour qu'il ne reste qu'un résidu blanc, la solution obtenue peut, après avoir été convenablement étendue avec de l'eau, être employée sans filtration préalable; si, même après un long traitement par les acides, il reste un résidu coloré, on le sépare par filtration, on le lave, on le calcine et on le désagrège par fusion comme il a été dit précédemment, afin d'y doser aussi le fer. Si le minerai renferme des substances organiques, on le calcine pour éliminer celles-ci avant le traitement par l'acide (naturellement après l'avoir pesé), et l'on évite ainsi l'ennui d'une filtration et d'un lavage, une fois la dissolution effectuée.

MÉTHODE PAR LE CAMÉLÉON. DOSAGE DU FER AU MOYEN D'UNE SOLUTION DE CAMÉLÉON (*permanganate de potassium*). — Lorsqu'on met cette solution rouge intense en contact avec des sels de protoxyde de fer, elle est immédiatement décolorée, par suite de la suroxydation de ceux-ci ($10\text{FeSO}^3 + 2\text{KMnO}^3 + 8\text{H}^2\text{SO}^3 = 5\text{Fe}^3(\text{SO}^3)^2 + \text{K}^2\text{SO}^3 + 2\text{MnSO}^3 + 8\text{H}^2\text{O}$); mais dès que l'oxydation est terminée, une goutte de la liqueur titrée colore en rouge rose la solution de fer. Si donc on connaît le titre de cette dernière, c'est-à-dire si l'on a déterminé combien de fer est suroxydé par une certaine quantité de solution de caméléon (par exemple 1 C.C.), le volume employé de celle-ci fait connaître immédiatement, à l'aide d'un calcul simple, la quantité de fer cherchée. Il résulte de là que dans cette méthode le fer à doser doit se trouver dans la solution à l'état d'oxydure, que par suite elle convient principalement pour l'essai des minerais dans lesquels le fer se trouve entièrement ou en majeure partie sous cette forme (fer spathique, sphérosidérite, un grand nombre de fers magnétiques), et que la présence dans la dissolution de corps étrangers également oxydants (hydrogène sulfuré, acide sulfureux, substances organiques) empêchera la réussite de l'opération. C'est pourquoi on ne doit pas employer de burettes à pince avec caoutchouc, mais des burettes à soupape avec robinets de verre. On choisit une pareille burette avec une capacité de 50 C. C. et divisée en dixièmes de centimètre cube. En outre, l'expérience a appris, qu'en présence d'une grande quantité d'acide chlorhydrique dans la dissolution, un peu de caméléon peut être décomposé avec dégagement de chlore et formation d'eau ($\text{KMnO}^3 + 8\text{HCl} = \text{KCl} + \text{MnCl}^2 + 5\text{Cl} + 4\text{H}^2\text{O}$), et l'on trouve alors une teneur en fer trop élevée, de sorte que l'emploi des solutions chlorhydriques ne convient pas pour cette méthode.

Pour préparer la liqueur titrée, on dissout dans un litre d'eau distillée environ

5 grammes de cristaux de permanganate de potassium du commerce; s'il reste un résidu, on laisse reposer la solution et on la décante dans un flacon muni d'un bouchon usé à l'émeri.

La *fixation du titre* de la solution peut être effectuée avec le fer métallique ou bien avec l'acide oxalique ou l'oxalate d'ammonium; le sulfate de protoxyde de fer et d'ammonium est moins convenable.

Le titrage avec l'acide oxalique ou l'oxalate d'ammonium est plus avantageux qu'avec du fer métallique, parce que la préparation de la solution est beaucoup plus simple, et il donne des résultats très satisfaisants. A cause de sa commodité plus grande, il devrait donc être préféré dans la plupart des laboratoires.

Le *sulfate de protoxyde de fer et d'ammonium*, qui contient presque exactement $\frac{1}{7}$ de son poids de fer, absorbe facilement, au bout d'un long temps, un peu d'oxygène, et alors naturellement il ne donne plus de bons résultats.

a. Fixation du titre avec le fer métallique. — On se procure du fil de fer bien doux (du fil pour fleurs), qui contient 0,4 p. 100 de substances étrangères, par conséquent 99,6 p. 100 de fer; on le frotte bien avec du papier à l'émeri, puis avec du papier buvard; on en pèse 0,25 à 0,30 gr. et on dissout la quantité pesée dans l'acide sulfurique, à l'abri du contact de l'air. Pour effectuer simplement cette dissolution, on peut se servir de l'appareil représenté par la figure 75.

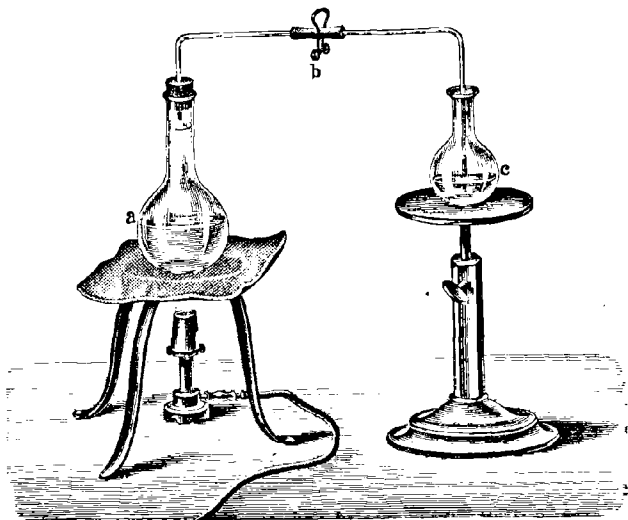


Fig. 75. Appareil pour la dissolution du fer pour le titrage du caméléon.

a est un ballon de 250 C. C. de capacité, *c* un autre ballon plus petit contenant environ 30 C. C. d'eau distillée, *b* un robinet à pince. On fait tomber le fil de fer dans le ballon *a* et on y ajoute 1 gramme environ de bicarbonate de sodium (afin d'expulser l'air au moyen d'un dégagement d'acide carbonique) et puis à peu près 50 C. C. d'acide sulfurique étendu. On ferme rapidement le ballon, en laissant ouvert le robinet *b*, de façon que tout le gaz qui se dégage puisse arriver dans le vase *c*, en traversant l'eau qu'il renferme, et l'on favorise la dissolution en chauffant doucement jusqu'à une légère ébullition. Lorsque le fil est entièrement dissous (au bout de 15 minutes environ) et que le dégagement gazeux a cessé, on éteint la flamme, on ferme le robinet *b*; au bout de quelques secondes, on fait arriver peu à peu l'eau de *c* en *a* en ouvrant avec précaution le robinet *b*, et l'on

remplace par de l'eau distillée bouillie le liquide qui a passé en *a*, afin que l'air ne pénètre pas dans ce dernier. Lorsque de cette façon le ballon *a* a été rempli presque jusqu'au-dessous du bouchon et refroidi à la température de l'appartement, on remplit la burette avec la solution de caméléon, on verse la solution de fer dans un gobelet de verre, on lave le ballon avec de l'eau distillée, que l'on ajoute à la solution, et en agitant continuellement on fait couler goutte à goutte la solution de caméléon dans la solution de fer. Au commencement la couleur rouge des gouttes disparaît immédiatement, ensuite plus lentement, jusqu'à ce qu'enfin une couleur rose apparaisse dans tout le liquide. On ferme immédiatement la burette et on lit le nombre des centimètres cubes employés. Si pendant l'expérience la solution de fer prend une teinte brune et se trouble (par suite de la formation d'un précipité brun de peroxyde de fer ou de manganèse), on ajoute un peu d'acide sulfurique étendu, et le trouble et la coloration brune disparaissent aussitôt. En outre, il est à remarquer qu'au bout de quelque temps, par suite de la décomposition de l'acide permanganique qui se trouve à l'état libre, la couleur rose du liquide a coutume de disparaître; il ne faut pas se préoccuper de ce phénomène et ajouter une nouvelle quantité de la liqueur titrée. Maintenant on divise par le nombre de centimètres cubes de caméléon employés le poids du fer pur dissous (qui est égal au poids du fil pesé multiplié par 0,996), et l'on obtient le titre de la solution de caméléon, c'est-à-dire la quantité de fer qui est indiquée par 1 C. C. de cette solution (environ 0,0085 gr. avec une solution ayant la concentration indiquée précédemment). On colle sur le flacon une étiquette, où l'on inscrit le titre avec la date de sa fixation.

Si l'on veut effectuer plusieurs expériences comparatives, comme cela est toujours plus sûr lorsqu'il s'agit de fixer le titre d'une solution fraîchement préparée, on dissout en une fois 1 gramme de fil de fer dans un ballon muni d'un trait de jauge (de 250 à 500 C. C. de capacité), et une fois la dissolution achevée, on remplit le vase jusqu'au trait; on agite de façon à rendre le mélange bien homogène, et à l'aide d'une pipette jaugée (dont on s'est assuré de la concordance avec le ballon jaugé), on prend pour chaque expérience une partie déterminée de la dissolution (avec un gramme de fil de fer $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{2}$), que l'on étend avec de l'eau à 200 ou 250 C. C., et l'on procède ensuite comme il a été dit plus haut. Ce procédé offre encore cet avantage, que l'on peut laisser déposer dans le ballon le carbone resté non dissous (bien que la présence de ce dernier ne nuise pas sensiblement à l'exactitude des déterminations) et obtenir par suite une solution parfaitement claire.

b. Fixation du titre par l'acide oxalique ou l'oxalate d'ammonium. — Dans une solution chaude, l'acide oxalique est rapidement et complètement transformé en acide carbonique par la solution de caméléon : $5(\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4 + 2\text{H}^2\text{O}) + 2\text{MnO}^3 \cdot \text{K} + 3\text{SO}^3(\text{OH})^2 = 10\text{CO}^2 + \text{SO}^3(\text{OK})^2 + 2\text{SO}^2 \cdot \text{O}^3\text{Mn} + 18\text{H}^2\text{O}$. Comme maintenant 9 parties en poids d'acide oxalique cristallisé (de la formule précédente, c'est-à-dire hydraté) décolorent exactement la même quantité de la liqueur titrée que 8 parties en poids de fer métallique, il suffit de multiplier par $\frac{8}{9}$ la quantité d'acide oxalique employée pour trouver la quantité équivalente de fer. Si l'on emploie l'oxalate d'ammonium, 1 partie de ce dernier correspond à 0,7885 parties de fer métallique. On peut se procurer ces deux substances suffisamment pures dans le

commerce et, conservées dans un lieu sec, on peut les garder pendant longtemps sans qu'elles éprouvent d'altération. Pour essayer leur pureté, on en chauffe une petite quantité sur une lame de platine; elles doivent alors se volatiliser sans résidu; on met de côté les cristaux effleuris.

Pour faire une seule expérience, on dissout à peu près 0,50 gr. d'acide oxalique ou 0,40 gr. d'oxalate d'ammonium dans environ 200 C. C. d'eau distillée¹, on ajoute quelques centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, on chauffe à 60° environ, et ensuite on verse goutte à goutte la solution de caméléon. Au commencement la coloration ne disparaît qu'au bout de quelques secondes, mais une fois la réaction en train, chaque goutte de liqueur titrée se décolore rapidement, jusqu'à ce qu'enfin une dernière goutte colore tout le liquide en rose, ce qui indique que la réaction est terminée. Après avoir calculé à combien de fer correspond la quantité employée d'acide oxalique ou d'oxalate d'ammonium, on divise le poids du fer ainsi trouvé par le nombre de centimètres cubes de solution de caméléon employée, et l'on note le titre de celle-ci ainsi déterminé.

La solution de caméléon, préparée et titrée comme il vient d'être dit, peut être conservée très longtemps inaltérée dans un flacon bien bouché et placé dans un lieu à l'abri des rayons solaires directs, de sorte que c'est tout au plus si l'on a besoin, pour plus de certitude, d'en vérifier le titre, opération qui n'exige que vingt minutes.

Pour *doser le fer*, on dissout dans l'acide sulfurique 0,50 à 0,75 gr. du minéral (voy. p. 179). Si ce dernier n'est décomposable que par l'acide chlorhydrique, on fait digérer pendant longtemps au bain-marie, une fois la décomposition achevée, en ajoutant de l'acide sulfurique concentré, et, lorsque l'acide chlorhydrique libre est entièrement ou en majeure partie expulsé, on étend avec de l'eau. Il faut du reste tenir compte des indications données précédemment (pages 179 et 180). La dissolution achevée, on procède à la réduction du peroxyde de fer (qui se trouve toujours en petite quantité), en plaçant dans le liquide versé dans un gobelet de verre ou un ballon un petit morceau de zinc exempt de fer. On active la réduction en mettant dans le liquide avec le zinc une petite lame de platine ou mieux encore en suspendant au milieu du liquide le morceau de zinc entouré d'un réseau de fil de platine. Le chauffage favorise la dissolution et permet en même temps d'observer plus nettement la décoloration de la liqueur à mesure que le peroxyde disparaît; mais, afin d'éviter l'oxydation pendant le refroidissement, il est convenable d'effectuer la réduction à l'abri du contact de l'air, soit dans l'appareil représenté par la figure 75 (page 181), ou au milieu d'un courant d'acide carbonique, que l'on fait arriver dans le ballon muni d'un bouchon percé de deux trous, dans l'un desquels s'adapte un tube pour l'entrée du gaz et dans l'autre un autre tube pour sa sortie (fig. 76). Lorsque le petit morceau de zinc est entièrement dissous et que la décoloration complète de la solution permet de conclure que la réduction est terminée, on essaie une goutte de la liqueur déposée sur un morceau de porcelaine avec une goutte de

¹ Pour plusieurs expériences de contrôle, on peut dissoudre en une seule fois 1,0 à 1,5 gr., étendre la solution à un volume déterminé et prendre pour chaque expérience, à l'aide d'une pipette, une partie aliquote du liquide.

solution de sulfocyanure de potassium¹; si ce réactif donne encore une coloration rouge, on ajoute dans la solution de fer un nouveau morceau de zinc, afin d'achever la désoxydation. Si au contraire celle-ci est complète, avant que tout le zinc soit dissous (dans lequel cas le dégagement gazeux n'a pas encore cessé), et si l'on ne veut pas attendre la dissolution de ce dernier, il faut, avant de procéder au dosage du fer, l'éliminer du liquide en l'en retirant avec précaution et le lavant (ou bien en décantant la solution au fond de laquelle est resté le métal). Pour doser le fer, on fait goutter avec précaution la solution de caméléon contenue dans une burette dans la solution de fer froide, en procédant exactement comme il a été dit à propos de la fixation du titre par le fer métallique.

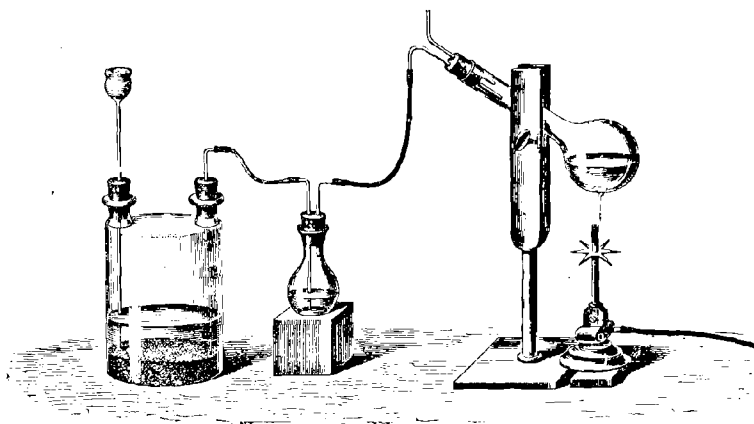


Fig. 76. Appareil pour la dissolution du minéral dans un courant d'acide carbonique.

La quantité de solution de caméléon employée, multipliée par le titre de cette dernière (la quantité de fer représentée par 1 C. C. de la liqueur titrée), donne immédiatement le poids du fer contenu dans la solution.

Le *titrage avec le bipyrochromate de potassium* offre cet avantage, qu'un excès d'acide chlorhydrique n'exerce aucune influence sur l'exactitude du résultat; il peut par suite être pratiqué directement dans la solution chlorhydrique (après réduction par le zinc comme dans le dosage par le caméléon). Mais à côté de cet avantage il y a un grand inconvénient : la fin de la réaction ne peut pas être reconnue immédiatement à la couleur de la dissolution (qui devient rapidement verte par suite de la formation d'oxyde de chrome), car il faut pour cela essayer de temps en temps, avec une goutte de ferricyanure de potassium, une goutte prélevée sur le liquide analysé².

MÉTHODE PAR LE PROTOCHLORURE D'ÉTAÏN. — Elle repose sur la réduction du perchlorure de fer en protochlorure par une solution de protochlorure d'étain, ré-

¹ On prépare cette solution en dissolvant 1 gramme de sulfocyanure de potassium du commerce dans 10 c. c. d'eau distillée.

² Voyez pour plus de détails : C. BALLING, *Manuel de l'Art de l'Essayeur*, édition française, par L. GAUTIER, p. 252, et R. PRÉSÉNIUS, *Analyse quantitative*, 4^e édit. française, p. 237.

duction qui est accompagnée de la décoloration de la solution jaune du perchlorure de fer. Comme on l'a déjà fait remarquer précédemment, cette méthode convient tout particulièrement pour les minerais dans lesquels le fer se trouve sous forme de peroxyde et se transforme par suite en perchlorure lors du traitement par l'acide chlorhydrique. Comme la coloration d'une solution de perchlorure de fer est beaucoup plus intense lorsqu'elle est chaude que lorsqu'elle est froide, il faut chauffer la liqueur à l'ébullition. Cependant, il est assez difficile de reconnaître exactement le moment où la réaction est terminée sans qu'il y ait un excès de solution d'étain, d'autant plus que l'action de celle-ci n'est pas aussi rapide que celle du caméléon sur le peroxyde de fer. C'est pourquoi il est toujours convenable de déterminer à l'aide d'une seconde liqueur titrée l'excès de solution d'étain qui a pu être employé et de le retrancher; on se sert pour cela d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium, qui, tant que la solution de fer, mélangée avec une solution d'amidon, contient un excès de protochlorure d'étain, reste sans action sur l'amidon, mais qui, dès que le protochlorure a disparu, produit la coloration bleu foncé que l'on connaît.

Préparation et fixation du titre des solutions. — Pour préparer la solution d'iode, on dissout dans 1 litre d'eau d'abord 20 grammes environ d'iodure de potassium du commerce et ensuite 10 grammes d'iode pur¹. On ne peut déterminer le titre de cette liqueur qu'après la *préparation de la solution de protochlorure d'étain*. Pour préparer cette dernière, on chauffe jusqu'à fusion complète de l'étain pur (étain de Banka) dans une vieille capsule de porcelaine sur une lampe à gaz ou à alcool, puis on éteint la lampe et l'on remue l'étain avec un pilon en porcelaine, jusqu'à ce qu'il soit solidifié; on obtient ainsi le métal sous forme de petits granules. Dans un grand ballon, on traite à chaud un excès de cet étain avec de l'acide chlorhydrique à 1,12 de densité (acide chlorhydrique pur ordinaire), jusqu'à ce que tout dégagement gazeux ait cessé, on décante la solution concentrée ainsi obtenue afin de la séparer de l'étain non dissous, puis on l'étend avec neuf fois son volume d'acide chlorhydrique dilué (1 partie d'acide chlorhydrique pour 2 parties d'eau); la solution, qui main-

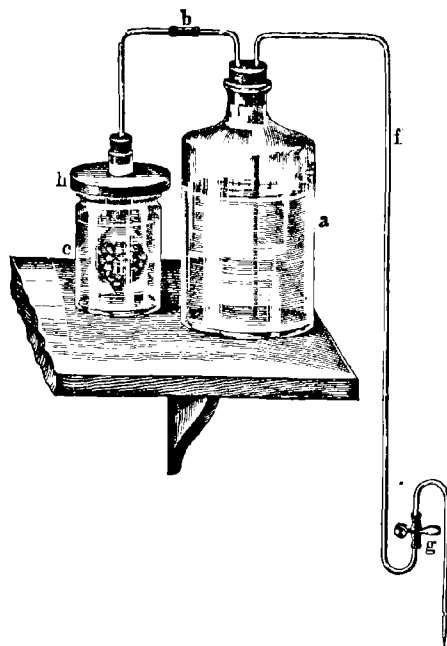


Fig. 77. Appareil pour la conservation du protochlorure d'étain.

¹ L'iodure de potassium ne sert ici que comme dissolvant de l'iode.

tenant est prête pour l'usage, est introduite dans l'appareil imaginé par *Frésenius* (fig. 77), afin d'empêcher son oxydation par l'air atmosphérique. *a* est le flacon destiné à recevoir la solution de protochlorure d'étain. Comme l'établissement et la fermeture de l'appareil sont toujours un peu compliqués, il est convenable de choisir un flacon assez grand pour que son contenu puisse suffire pour une année environ : il faut qu'il ait au moins cinq litres de capacité. *c* est un vase renfermant de l'acide chlorhydrique étendu, dans lequel est suspendu librement, à l'aide de la plaque de plâtre *h*, le ballon *d* rempli de petits morceaux de marbre et dont le fond un peu effilé est percé d'une petite ouverture. *f* est un siphon au moyen duquel on fait sortir du flacon *a* la solution de protochlorure d'étain ; il peut être fermé à l'aide de la pince *g*. Lorsque le flacon a été rempli avec la liqueur titrée, on met le bouchon en place, on ouvre la pince *g*, en soufflant en *b* on remplit le tube *g* avec de la solution et ensuite on referme la pince. Maintenant on place l'appareil à acide carbonique *c* et l'on soulève un peu le bouchon du flacon *a*, afin que l'acide carbonique, en pénétrant dans ce dernier, puisse déplacer l'air atmosphérique qui se trouve au-dessus de la solution d'étain. Au bout de quelques minutes, on referme le flacon *a* et maintenant, si toutes les fermetures sont hermétiques, l'acide chlorhydrique contenu dans le ballon *d* doit, sous l'influence de la pression de l'acide carbonique qui se dégage, être refoulé complètement dans le vase *c*, de façon que le dégagement gazeux s'arrête ; si au contraire on ouvre la pince *g*, pour retirer de la solution, l'acide rentre immédiatement en *d* et la solution qui s'écoule du flacon est remplacée par de l'acide carbonique.

Avec une burette (une burette à pince de *Mohr*, munie d'un flotteur d'*Erdemann*) on mesure exactement dans un gobelet de verre 2 C. C. de cette solution, on étend avec environ 5 C. C. d'eau, on ajoute quelques gouttes de solution d'amidon⁴, et au moyen d'une seconde burette (une burette à robinet est ce qu'il y a de plus convenable ; les burettes à pince ne peuvent être employées dans ce cas), on fait couler goutte à goutte de la solution d'iode, jusqu'à ce qu'une goutte commune à tout le liquide une coloration bleue persistante. Maintenant on lit sur la burette la quantité de liquide employée, puis par une division on détermine combien de centimètres cubes de la solution de protochlorure d'étain sont indiqués par 1 C. C. de solution d'iode, et l'on note ce titre de la solution d'iode sur le flacon qui la renferme. Si la solution de protochlorure d'étain est convenablement concentrée, 1 C. C. de solution d'iode correspondra à peu près à 0,20 C. C. de solution de protochlorure d'étain. Il est convenable, avant de monter d'une manière définitive l'appareil contenant la solution de protochlorure d'étain, de faire un essai préliminaire de la concentration de celle-ci.

Maintenant, pour *fixer le titre de la solution de protochlorure d'étain*, on dissout dans l'acide chlorhydrique 10,04 gr. de fil de fer doux bien poli, représentant 10 grammes de fer pur ; lorsque la dissolution est complète et qu'il ne reste plus

⁴ Pour préparer la solution d'amidon, on mélange de l'amidon pulvérisé avec 100 parties d'eau, on chauffe à l'ébullition en agitant constamment, puis on laisse refroidir et l'on décante le liquide froid. Afin que la liqueur se conserve plus longtemps sans altération, on y ajoute quelques gouttes d'une solution d'alun et on la met dans des flacons bien bouchés. Dès qu'elle commence à sentir l'aigre, il faut nettoyer les flacons avec soin et les remplir avec une solution fraîche.

que quelques flocons de carbone en suspension dans le liquide, on ajoute par petites portions du chlorate de potassium, puis on maintient pendant longtemps (quelques heures sont ordinairement nécessaires) la liqueur à une douce ébullition, jusqu'à disparition *complète* de toute odeur de chlore (l'expulsion complète du chlore en excès est absolument indispensable pour des raisons faciles à comprendre); on essaie alors une goutte du liquide avec une goutte de ferricyanure de potassium, pour savoir s'il y a encore du protochlorure (indiqué par une coloration bleue), puis, si l'essai a démontré que la transformation du protochlorure de fer en perchlorure est complète, on étend exactement à 1 litre avec de l'eau distillée le liquide refroidi, et l'on obtient alors une *solution normale de fer* qui dans 100 C. C. contient exactement 1 gramme de fer. Cette liqueur est conservée pour l'usage dans un flacon bouché.

Pour la *fixation du titre*, on prend de la solution normale de fer 50 C. C. (contenant 0,50 gr. de fer), on y ajoute un peu d'acide chlorhydrique, si elle ne contient pas beaucoup d'acide libre, et l'on chauffe à l'ébullition dans un gobelet de verre. On fait ensuite goûter, en agitant, de la solution de protochlorure d'étain, d'abord rapidement, ensuite très lentement, lorsque la décoloration commence, jusqu'à ce que la couleur jaunâtre de la solution ait complètement disparu. On refroidit, on ajoute un peu de solution d'amidon, puis avec une burette on verse goutte à goutte la solution titrée d'iode, jusqu'à ce que la réaction de l'amidon se montre d'une manière permanente. Avec la quantité de solution d'iode employée, on calcule d'abord la quantité de protochlorure d'étain ajoutée en excès (qui avec un peu d'attention peut s'élever tout au plus à quelques dixièmes de centimètre cube), on la retranche de la quantité de protochlorure d'étain employée en totalité, et l'on obtient ainsi la quantité de protochlorure d'étain qui est juste nécessaire pour 0,50 gr. de fer. Une simple division donne le titre de la solution d'étain, c'est-à-dire la quantité de fer qui est indiquée par 1 C. C. de cette solution (environ 0,02 gr. lorsque la concentration est convenable).

On essayera de temps en temps, à peu près tous les mois, au moyen de la solution normale de fer, le titre de la solution de protochlorure d'étain; mais on ne trouvera que des différences à peine sensibles, si en montant l'appareil (fig. 77), on a pris soin d'expulser complètement l'air du flacon *a*.

Pour le *dosage du fer*, on dissout 0,7 gr. à 1 gr. du minerai dans l'acide chlorhydrique (voyez p. 179), on étend avec de l'eau à environ 50 C. C., on chauffe à l'ébullition et l'on peut maintenant, si le minerai est exempt de protoxyde (si par conséquent il s'agit de l'analyse d'hématites brunes ou rouges), commencer immédiatement à ajouter la solution de protochlorure d'étain. Mais si le minerai renferme de l'oxydure (fers spathiques, sphérosidirites, minerais magnétiques), il est nécessaire de le transformer d'abord complètement en perchlorure, ce que l'on peut faire en ajoutant à la solution du chlorate de potassium, de l'eau de brome ou du permanganate de potassium ou bien en y faisant passer un courant de chlore. En tous cas, il faut avoir soin de faire bouillir pendant longtemps le liquide, afin de le débarrasser de tout excès de l'oxydant employé, qui est ainsi complètement décomposé ou volatilisé; en outre, il faut avant le titrage s'assurer par un essai avec le ferricyanure de potassium si la transformation en perchlorure est bien complète. On procède ensuite comme

il a été dit pour la fixation du titre de la solution de protochlorure d'étain : à la solution bouillante on ajoute du protochlorure d'étain jusqu'à décoloration, on refroidit, et l'on verse quelques gouttes de solution d'amidon, puis on titre avec la solution d'iode. Avec la quantité de sel d'étain employée, diminuée de ce qui a pu être ajouté en excès, on calcule la teneur en fer de la dissolution ¹.

Dosage du peroxyde et du protoxyde de fer dans un même minerai. — A cet effet, on dissout à l'abri de l'air (dans l'appareil représenté page 181 ou dans un courant d'acide carbonique) deux échantillons du minerai ; dans l'un on détermine la teneur en oxydure à l'aide du caméléon, et dans l'autre la teneur en peroxyde au moyen du protochlorure d'étain ; ou bien on détermine à l'aide de l'une des deux liqueurs titrées la proportion totale du fer (après réduction ou oxydation préalables), et dans un deuxième échantillon dissous à l'abri de l'air on ne dose que le fer à l'état de protoxyde ou de peroxyde, après quoi une simple soustraction fait connaître le fer qui se trouve sous la forme qui n'a pas été déterminée (sous forme de protoxyde si c'est, par exemple, le fer peroxydé qui a été dosé).

Voyez pour le dosage du fer par la méthode volumétrique : FRÉSENUS, *Analyse quantitative*, 4^e édition française, traduit par C. FORTHOMME, p. 251 et 241 ; FR. MOHR, *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2^e édition française, traduite par C. FORTHOMME, p. 194, 251, 315, 518, et 658 ; E. FLEISCHER, *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, traduit par L. GAUTIER, p. 89, 159, 359, 540 et 545 ; C. BALLING, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, traduit par L. GAUTIER, p. 204 à 268.

DOSAGE DE L'ACIDE SILICIQUE, DE L'ALUMINIUM, DU MANGANÈSE, DU CALCIUM ET DU MAGNÉSIUM EN L'ABSENCE D'AUTRES MÉTAUX LOURDS ET TERREUX.

On peut employer dans ce but l'une des deux méthodes que nous allons décrire : la *méthode par l'acétate de sodium* et la *méthode par le carbonate d'ammonium*. La première est en général plus commode que la seconde, et c'est pourquoi elle méritera le plus souvent la préférence dans les essais ordinaires des minerais de fer, bien que les résultats qu'elle donne aient coutume d'être un peu moins exacts que ceux fournis par l'autre méthode (on trouve la teneur en manganèse trop élevée et celle en calcium et en magnésium trop faible).

Méthode par l'acétate de sodium. — On traite le minerai (1 à 2 gr.) à une douce chaleur avec de l'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à ce qu'il soit complètement décomposé (voy. page 179), puis, si le minerai contient de l'oxydure (fers spathiques, sphérosidérites, minerais de fer manganésifères), on ajoute un peu d'acide azotique, on évapore au bain-marie jusqu'à siccité complète (lorsqu'il s'agit de recherches très exactes, il est convenable de chauffer ensuite le résidu au bain d'air à 120°), on chauffe le résidu pendant quelques instants avec un peu d'acide chlorhydrique concentré, on étend ensuite avec de l'eau jusqu'à

¹ [C. BALLING (*Manuel de l'art de l'essayeur*, p. 261 et suiv.) a dressé des tables à l'aide desquelles le calcul de la teneur en fer métallique, en protoxyde et en peroxyde de fer est rendu très facile et très rapide.]

ce que tous les sels se soient dissous, on filtre et on lave complètement à l'eau pure. On dessèche le résidu sur le filtre, on brûle le filtre à part, on fait tomber la cendre dans un creuset de platine avec le résidu et on chauffe le tout au rouge, d'abord doucement et ensuite fortement (lorsque le résidu est volumineux, il est bon de se servir d'une lampe à soufflet ou du fourneau à calciner de *Hempel*). Si après le chauffage au rouge le résidu est d'un blanc pur, et s'il s'agit d'un essai ordinaire, on le pèse, et l'on considère le poids obtenu comme celui de l'*acide silicique*; mais s'il est coloré ou si c'est une détermination très exacte que l'on veut effectuer, on le désagrège par fusion avec cinq fois son poids de carbonate de potassium et de sodium (voy. page 179), et l'on ajoute à la solution que l'on possède déjà le liquide filtré, après la séparation de la silice par filtration, tandis que l'on calcine, après l'avoir bien lavé, l'*acide silicique* resté sur le filtre (il faut s'assurer de la pureté de la dernière eau de lavage au moyen d'une goutte de solution de nitrate d'argent) et on le pèse. Si maintenant la solution contient encore du protochlorure de fer, on commence par le transformer complètement en perchloreure par ébullition avec de l'*acide azotique* (il faut essayer une goutte de la solution sur une plaque de porcelaine avec du ferricyanure de potassium). La solution par trop concentrée contenant du perchloreure de fer est, après refroidissement complet, neutralisée avec une solution de carbonate de sodium, de façon qu'il ne se forme pas de précipité persistant après une longue agitation. Cette opération doit être exécutée avec beaucoup de précaution et de patience, et à la fin le réactif ne doit être ajouté que sous forme de petites gouttes. On reconnaît que l'on a atteint le point de saturation exact lorsque le liquide commence à se troubler, sans qu'il se forme de précipité véritable; il ne doit se produire un précipité qu'après un repos prolongé. Si, malgré toutes les précautions, on a ajouté trop de carbonate de sodium, on redissout le précipité qui a pris naissance avec de l'*acide chlorhydrique* versé goutte à goutte et ensuite on recommence la saturation avec une solution de carbonate de sodium très étendue. Maintenant on ajoute à la dissolution, pour 1 gr. de minéral dissous, environ $\frac{3}{4}$ de C. G. d'*acide acétique concentré* et $\frac{3}{4}$ de gr. d'*acétate de sodium* du commerce, et l'on chauffe à l'ébullition (dans un vase en porcelaine). L'*oxyde de fer* et l'*alumine*, ainsi que l'*acide phosphorique* qui peut être présent, se précipitent alors complètement; le protoxyde de manganèse et les terres alcalines restent en dissolution. Lorsqu'on a fait bouillir le liquide pendant quelques instants, on laisse le précipité se déposer, on décante le liquide (qui doit être tout fait incolore) sur un grand filtre, et par décantation on lave le précipité aussi complètement que possible avec de l'eau bouillante chargée d'*acétate de sodium* (avec une solution d'argent on s'assure si le liquide filtré contient encore des chlorures). Pour doser l'*alumine* dans le précipité, on dissout celui-ci dans aussi peu d'*acide chlorhydrique* que possible, on chauffe à l'ébullition dans un vase en porcelaine, on ajoute de l'*ammoniaque* en léger excès, on fait bouillir quelques instants, on laisse déposer, on décante et on lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce que le liquide filtré acidifié avec de l'*acide azotique*, ne donne pas le moindre trouble avec le nitrate d'argent. Après dessiccation du précipité, on le sépare du filtre aussi complètement que possible, on brûle le filtre à part, on calcine le précipité dans un creuset de porcelaine, jusqu'à ce qu'il ne change

plus de poids, et on le pèse. Il se compose de peroxyde de fer, d'alumine et d'acide phosphorique. Si maintenant on détermine dans des solutions particulières la teneur du minerai en acide phosphorique et en fer, et si avec ce dernier on calcule le poids du peroxyde de fer contenu dans le précipité (7 parties de fer = 10 parties de peroxyde de fer), on trouve la teneur en alumine par différence. (On peut aussi doser le fer par le protochlorure d'étain dans le précipité calciné et lavé, après l'avoir fait entrer en dissolution par digestion prolongée avec de l'acide chlorhydrique concentré.)

Au liquide filtré provenant de la précipitation de l'oxyde de fer, de l'alumine et de l'acide phosphorique on ajoute, pour le *dosage du manganèse*, quelques gouttes de brome ou d'eau de brome, on agite avec soin, puis, si la solution a une réaction fortement acide, on y verse quelques gouttes de carbonate de sodium (sans cependant neutraliser complètement), on chauffe d'abord doucement, puis jusqu'à l'ébullition, de façon à expulser le brome libre, et enfin on filtre pour séparer le précipité brun foncé de peroxyde de manganèse. Si le liquide offre une couleur rougeâtre (par suite de la présence d'acide permanganique dissous), on le décolore en y ajoutant de l'alcool et le chauffant. On lave le précipité de manganèse avec de l'eau additionnée de 1 p. 100 d'acide chlorhydrique, on le dessèche, on le calcine *fortement* dans un creuset de platine (après avoir brûlé le filtre séparément) et on le pèse sous forme d'oxyde salin de manganèse avec 72,08 p. 100 Mn = 95,01 p. 100 MnO. (Ce dernier a coutume de contenir de petites quantités d'alcalis ou de terres alcalines. Lorsqu'il s'agit d'analyses très exactes, on peut redissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique et doser le manganèse sous forme de sulfure, comme dans la méthode par le carbonate d'ammonium.)

Pour *doser le calcium* on ajoute à la solution, séparée du manganèse, du chlorure d'ammonium, jusqu'à ce que l'ammoniaque ne donne plus de précipité, on ajoute encore un peu d'ammoniaque et enfin de l'oxalate d'ammonium en léger excès, on laisse le précipité se déposer pendant 12 heures, on décante sur un filtre, on lave plusieurs fois d'abord dans le vase où s'est fait le précipité et ensuite complètement sur le filtre. (Lorsque le minerai contient beaucoup de magnésie, une certaine quantité de cette base se précipité avec le chrome. C'est pourquoi, lorsqu'il s'agit de déterminations exactes, il est convenable de dissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique et de recommencer la précipitation.) On dessèche le précipité d'oxalate de calcium, on le calcine tout doucement dans un creuset de platine¹, et on le pèse sous forme de carbonate de calcium, avec 56 p. 100 CaO; mais il est plus commode dans les laboratoires des usines à fer, où l'on a toujours à sa disposition une solution titrée de caméléon, d'avoir recours à un dosage volumétrique, basé sur la réaction du caméléon sur l'acide oxalique combiné avec le calcium. Comme (voy. page 182) 8 parties de fer métallique correspondent à 9 parties d'acide oxalique cristallisé (hydraté), mais que 1 partie d'acide oxalique cristallisé représente $\frac{3}{7}$ de partie d'anhydride oxalique, et qu'en outre dans l'oxalate de calcium 7 parties d'oxyde de calcium sont combinées avec 9 parties d'anhydride oxalique, le titre de la

¹ FRÉSÉNIUS, *Analyse quantitative*, 4^e édition française, p. 199.

solution de caméléon pour l'oxyde de calcium est à celui pour le fer comme

$$\frac{9 \times 4 \times 7}{8 \times 7 \times 9} = \frac{1}{2}.$$

c'est-à-dire que si, par exemple, 1 C. C. de solution de caméléon indique 0,0085 gr. de fer métallique (Fe), cette même quantité de solution de caméléon correspond à $\frac{1}{2} \times 0,0085 = 0,00425$ gr. d'oxyde de calcium. Pour trouver immédiatement le titre de la solution de caméléon pour le calcium, il suffit donc simplement de diviser par le nombre 2 le titre pour le fer. Pour effectuer le dosage, on fait, à l'aide de la fiole à jet, tomber le précipité d'oxalate de calcium dans un gobelet de verre, on lave complètement le filtre avec de l'acide sulfurique étendu bouillant et, après avoir ajouté encore un peu d'acide sulfurique, on chauffe le filtre avec le précipité à 60°; on doit obtenir de cette façon une solution claire, que l'on titre avec le caméléon en procédant comme il a été dit page 182.

Pour *doser le magnésium* dans la solution séparée de l'oxalate de calcium, on ajoute à la liqueur, sans chauffer, un léger excès de solution de phosphate de sodium, on agite sans toucher les parois du vase, on laisse reposer pendant 12 heures, on filtre, on lave le précipité sur le filtre avec de l'ammoniaque étendue (1 partie d'ammoniaque avec 5 parties d'eau), jusqu'à ce que le liquide filtré, acidifié par l'acide azotique, ne soit pas troublé par une goutte de solution d'argent, on dessèche le précipité, on le sépare du filtre, on le calcine dans un creuset de platine couvert d'abord doucement, ensuite très fortement, on brûle le filtre coupé en petits morceaux dans le couvercle du creuset, jusqu'à ce qu'il soit devenu blanc, on ajoute la cendre au précipité, on calcine de nouveau et l'on pèse le résidu, qui est du pyrophosphate de magnésium contenant 56,04 p. 100 MgO.

Si les alcalis doivent être dosés, il faut à la place du carbonate et de l'acétate de sodium employer les sels ammoniacaux correspondants; voyez plus loin : Dosage des alcalis.

Méthode par le carbonate d'ammonium. — Comme dans la méthode précédente, on fait entrer le minéral en dissolution, et par ébullition avec de l'acide azotique on transforme en perchlorure tout le protochlorure de fer qui peut se trouver dans la dissolution. Maintenant on ajoute à la liqueur une quantité de chlorure d'ammonium suffisante pour que pour 1 partie MnO il y ait au moins 20 parties du sel ammoniacal (lorsqu'on a affaire à des minerais dont la composition est inconnue, principalement aux fers spathiques, on peut compter 5 gr. de chlorure d'ammonium pour 1 gr. de minéral dissous), on étend avec de l'eau de façon à avoir pour chaque gramme de minéral employé $\frac{1}{4}$ de litre de liquide, et avec une solution étendue de carbonate d'ammonium on neutralise suffisamment, en évitant qu'il se forme un précipité persistant après une longue agitation, mais de manière que le liquide commence à se troubler; on opère du reste en prenant les précautions indiquées précédemment (page 189) pour la neutralisation avec le carbonate de sodium. On chauffe ensuite lentement à l'ébullition, on fait bouillir pendant quelque temps, jusqu'à expulsion complète de l'acide carbonique, on laisse déposer le précipité composé de peroxyde de fer, d'alumine et d'acide phosphorique, on décante sur un filtre le liquide encore bouillant et

on lave avec de l'eau bouillante contenant un peu de chlorure d'ammonium, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide filtré, évaporée et calcinée sur une lame de platine, ne laisse plus de résidu. On traite le précipité comme dans la méthode précédente; le liquide filtré (qui, si l'opération a été bien conduite, doit avoir une réaction faiblement acide et être incolore) est, après addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, évaporé dans une capsule de porcelaine à un petit volume, puis mélangé encore bouillant avec un peu d'ammoniaque (jusqu'à réaction légèrement alcaline); il arrive fréquemment que ce traitement donne encore lieu à la précipitation de petites quantités de peroxyde de fer ou d'alumine. On filtre rapidement, on chauffe à l'ébullition dans un gobelet de verre le liquide filtré contenant le manganèse, on ajoute du sulfure d'ammonium jaune exempt d'acide carbonique, on fait bouillir pendant 10 minutes, on laisse un

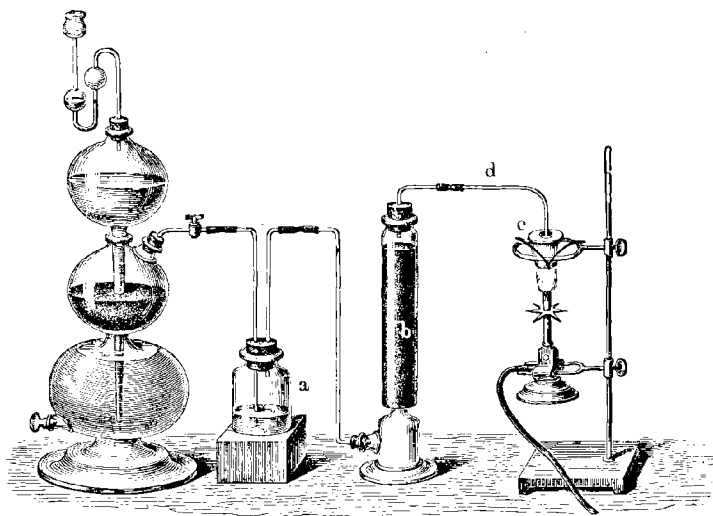


Fig. 78. Creuset de Rose.

peu refroidir, on ajoute encore quelques gouttes de sulfure d'ammonium, de façon que le liquide dégage une forte odeur de ce corps, on laisse reposer pendant quelques instants, on filtre rapidement sur un filtre double et on lave avec de l'eau chargée de sulfure d'ammonium. Le précipité de sulfure de manganèse, qui offre une coloration rouge chair ou verdâtre (si l'ébullition a été poussée très loin), est desséché, puis introduit dans un creuset avec couvercle percé d'un trou, la cendre du filtre est versée par-dessus, puis le tout est recouvert de fleur de soufre et calciné au milieu d'un courant d'hydrogène d'abord doucement et ensuite fortement. On se sert pour cette opération de l'appareil représenté par la figure 78. De l'appareil à hydrogène de *Kipp*, placé à gauche de la figure (que l'on peut aussi remplacer par un dispositif plus simple, comme par exemple celui de la figure 76), le gaz, après avoir traversé successivement le flacon laveur *a* contenant de l'acide sulfurique et l'appareil à chlorure de calcium *b*, se rend

dans le creuset de *Rose c*, contenant le sulfure de manganèse ; ce creuset est muni d'un couvercle, percé d'un trou, à travers lequel passe un tube recourbé *d* soutenu sur le bord de l'ouverture au moyen d'un renflement annulaire et plongeant jusqu'au fond du creuset. Il faut avoir soin, avant d'allumer la lampe, que tout l'appareil, et surtout le creuset, soit rempli de gaz hydrogène. La calcination terminée, on laisse refroidir le creuset dans le courant d'hydrogène jusqu'à environ 100°, puis complètement dans l'exsiccateur. Le sulfure de manganèse qui reste comme résidu contient 65,15 p. 100 Mn = 81,54 p. 100 MnO.

Le liquide filtré chargé de sulfure d'ammonium, provenant de la séparation du précipité manganique, est acidifié avec de l'acide chlorhydrique, puis bouilli, pour expulser l'hydrogène sulfuré, et enfin filtré pour isoler le soufre précipité. On dose ensuite le calcium et le magnésium comme dans la méthode précédente. Cependant, comme le phosphate ammoniaco-magnésien se dissout en quantité assez grande dans le liquide riche en chlorure d'ammonium, il est très convenable, après la précipitation du calcium, d'évaporer la dissolution, de calciner pour éliminer les sels ammoniacaux, de dissoudre le résidu dans de l'acide chlorhydrique un peu étendu et seulement alors de précipiter la magnésie par le phosphate de sodium, après addition d'ammoniaque ¹.

Recherche et dosage du cuivre, du plomb, de l'arsenic et de l'antimoine.

—Les minerais dans lesquels se trouvent des combinaisons de ces métaux doivent être dissous dans l'acide chlorhydrique concentré, additionné d'acide azotique. Si ce traitement laisse un résidu coloré, on désagrège celui-ci, comme il a été dit précédemment, par fusion avec du carbonate de potassium et de sodium, auquel on a ajouté $\frac{1}{6}$ de salpêtre. Comme on le sait, ces métaux sont tous les quatre précipitables par l'hydrogène sulfuré en solution acide ; il résulte de là qu'ils pourront être précipités ensemble de la dissolution avant le dosage des autres éléments et séparés les uns des autres, si les circonstances l'exigent. Un pareil procédé est en réalité parfaitement applicable et fréquemment employé. Mais d'une part une précipitation par l'hydrogène sulfuré dans des solutions riches en perchlorure de fer est un travail assez ennuyeux et assez long, par suite de cette circonstance, que si le perchlorure de fer n'a pas été préalablement transformé en protochlorure par un autre réducteur, il se sépare une grande quantité de soufre, qui souvent couvre complètement l'élément principal du précipité ; en outre, pour le travail ultérieur de la solution, une fois la filtration terminée, il faut expulser l'hydrogène sulfuré dissous et transformer complètement le protochlorure de fer en perchlorure ; d'autre part, la quantité de ces métaux est généralement si faible dans les minerais de fer et leur influence sur la qualité de ce dernier si peu importante qu'un dosage exact n'est que rarement nécessaire. Par conséquent, pour éviter la précipitation première par l'hydrogène sulfuré, dans le cas de la présence des métaux en question dans la solution du minerai, et pour pouvoir, malgré cela, doser avec une exactitude suffisante les autres éléments de ce dernier, et le cas échéant les métaux dont il s'agit eux-mêmes, il faut se demander tout d'abord comment ceux-ci se com-

¹ Une méthode volumétrique de dosage du manganèse, très convenable pour certains cas, est décrite dans l'Appendice.

portent lors de la séparation de l'oxyde de fer et de l'alumine d'avec le protoxyde de manganèse, etc., d'après les deux méthodes décrites précédemment, et sur lesquelles sont basées toutes les analyses des minerais de fer.

Dans la méthode par l'acétate de sodium, le *cuivre* est incomplètement précipité, tandis que dans celle par le carbonate d'ammonium il reste assez complètement en dissolution avec le manganèse pour permettre aussi sa détermination quantitative dans des minerais de fer ⁴.

Le *plomb* est précipité incomplètement dans la méthode par l'acétate de sodium, mais dans celle par le carbonate d'ammonium il ne l'est à peu près complètement avec le reste du fer que lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque caustique au liquide filtré faiblement acide.

L'*antimoine* et l'*arsenic* sont complètement précipités avec le fer dans les deux méthodes.

La marche de l'analyse dans le cas de la présence de ces métaux est facile à déduire de ce qui précède. Si l'on veut, par exemple, dans la solution d'un minerai contenant du cuivre doser le manganèse mais non le *cuivre*, on peut pour la séparation du manganèse d'avec le fer employer l'une ou l'autre des deux méthodes; dans la méthode par l'acétate de sodium le manganèse est immédiatement précipité par le brome, au contraire dans celle par le carbonate d'ammonium le cuivre doit d'abord être séparé au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré, après acidification par l'acide chlorhydrique. C'est aussi de cette façon que l'on procède lorsque le cuivre doit être déterminé quantitativement. La solution contenant de l'hydrogène sulfuré est chauffée, le sulfure de cuivre est séparé par le filtre, lavé avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et calciné dans un courant d'hydrogène (p. 192) ou bien dans un creuset en porcelaine couvert sans hydrogène. Dans les deux cas, le résidu contient 79,85 pour 100 de cuivre métallique. Si les terres alcalines doivent être dosées, il est toujours nécessaire de précipiter le cuivre par l'hydrogène sulfuré dans la solution acide, après que le fer a été séparé par filtration; en présence de zinc, de cobalt et de nickel, il est nécessaire d'acidifier fortement avec l'acide chlorhydrique, afin que ces métaux ne soient pas en même temps séparés.

Lorsque du *plomb* est présent, la méthode par le carbonate d'ammonium doit être préférée, parce qu'alors ce métal est à la fois précipité par l'ammoniaque avec le reste du fer, s'il n'a pas été déjà préalablement séparé complètement par l'acide sulfurique et dosé. Cependant, il sera généralement plus commode, pour la détermination quantitative du plomb, de redissoudre le précipité d'oxyde de fer, d'oxyde de plomb, etc., de précipiter le sulfate de plomb en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique, évaporant au bain-marie jusqu'à un faible résidu, étendant avec de l'eau et ajoutant de l'alcool, de laver avec de l'alcool, de calciner (le précipité et le filtre séparément) et de peser le résidu de sulfate de plomb avec 68,29 pour 100 Pb.

Dans aucune des deux méthodes le dosage du manganèse et des terres alcalines

⁴ Sur 0,36 gr. d'oxyde de cuivre que l'on avait dissous dans l'acide chlorhydrique et ajoutés à une solution contenant 1 gramme de fer, on en a trouvé 0,0555 gr. dans le liquide filtré, en employant la méthode par le carbonate d'ammonium.

n'est influencé par la présence de l'*arsenic* et de l'*antimoine*; si cependant ces corps doivent aussi être dosés, une séparation du fer par l'hydrogène sulfuré est inévitable. On se sert dans ce but d'une dissolution de 10 grammes au moins du minéral dans l'eau régale, on évapore à siccité pour expulser l'acide azotique, on dissout dans un peu d'acide chlorhydrique, on étend avec de l'eau en évitant la précipitation du sel d'antimoine (lorsqu'on ajoute rapidement toute la quantité de l'eau, la séparation se fait moins facilement que lorsqu'on l'ajoute peu à peu), on réduit le perchlorure de fer par chauffage avec de l'acide sulfureux jusqu'à expulsion de l'excès de ce dernier, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on chauffe à environ 70°, on laisse reposer pendant 12 heures, on filtre, on lave avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et on sépare l'arsenic ou l'antimoine du sulfure de cuivre ou de plomb qui peuvent être présents en chauffant doucement le précipité avec une solution de sulfure d'ammonium ou (en présence de sulfure de cuivre) de sulfure de sodium. Si l'antimoine est absent, on précipite le sulfure d'arsenic en acidifiant la solution contenant du soufre, on filtre, on oxyde le résidu en le chauffant avec une solution aqueuse concentrée de chlorate de potassium et ajoutant ensuite peu à peu de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction nettement acide; lorsque tout l'arsenic est dissous, on concentre par évaporation, on sursature avec de l'ammoniaque, on ajoute $\frac{1}{4}$ de volume d'alcool (il ne doit pas alors se produire de trouble) et enfin on précipite l'acide arsénique par une solution de chlorure d'ammonium et de magnésium. Après un repos de deux jours dans le vase bien couvert, on rassemble le précipité sur un filtre desséché à 105° et pesé, on le lave à l'eau ammoniacale, on le dessèche à 105° et on le pèse sous forme d'arséniat ammoniaco-magnésien avec 39,49 pour 100 As. Si le minéral contient de l'antimoine, mais pas d'arsenic, on peut le précipiter en acidifiant la solution du sulfure d'antimoine dans le sulfure d'ammonium (ou de sodium), dessécher dans un creuset de porcelaine pesé le précipité lavé (et traité par le sulfure de carbone en présence de beaucoup de soufre), oxyder avec quelques gouttes d'acide azotique fumant, calciner faiblement pour expulser l'acide sulfurique et peser l'antimoniate d'oxyde d'antimoine, qui renferme 79,22 pour 100 Sb. Si au contraire l'arsenic et l'antimoine sont en même temps présents, on traite d'abord leur dissolution dans le sulfure d'ammonium ou de sodium de la même manière que pour le dosage de l'arsenic, mais en ajoutant plus tard à la solution chlorhydrique, préparée avec addition de chlorate de potassium, de l'acide tartrique, avant d'ajouter l'ammoniaque, pour précipiter ensuite l'acide arsénique par la solution de magnésie; dans le liquide séparé par filtration du précipité d'arsenic on fait passer de nouveau un courant d'hydrogène sulfuré, après l'avoir acidifié avec de l'acide chlorhydrique, et le sulfure d'antimoine précipité est traité comme précédemment.

Recherche et dosage du chrome. — Lorsqu'on traite le minéral par l'acide chlorhydrique ou qu'on le désagrège par le carbonate de potassium et de sodium, de petites quantités d'oxyde de chrome entrent en dissolution. Mais le fer chromé proprement dit (Cr^2FeO^4) n'est pas du tout désagrégeable par les acides, et très difficilement par fusion avec le carbonate de potassium et de sodium. Le meilleur moyen pour opérer la dissolution est le suivant : le minéral ($\frac{1}{2}$ gramme à 1 gramme), réduit en poudre extrêmement fine et lévigué, est

éaporé à sec dans un creuset de platine avec une solution aqueuse concentrée de six à huit fois son poids de fluorure de potassium, le résidu est chauffé d'abord tout doucement et ensuite pendant 45 minutes au rouge sombre, la masse fondue est évaporée plusieurs fois dans le creuset de platine avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à décomposition complète des combinaisons fluoriques et expulsion de l'acide fluorhydrique, et finalement dissoute dans l'acide chlorhydrique. S'il reste un résidu, on le sépare par le filtre, on le dessèche et le soumet au même traitement. On neutralise la solution avec du carbonate de sodium jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler, on y ajoute pour 1 gramme de minerai 1 gramme d'acétate de sodium, on chauffe doucement à l'ébullition et pendant ce temps on fait passer durant 50 minutes au moins un courant de gaz chlore (préparé en chauffant dans un ballon du peroxyde de manganèse avec quatre fois son poids d'acide chlorhydrique)¹. De temps en temps on ajoute au liquide quelques gouttes de solution de carbonate de sodium, afin de le maintenir à peu près neutre, et l'on remplace l'eau qui s'évapore. Le peroxyde de fer, l'alumine et le peroxyde de manganèse sont ainsi précipités et ils peuvent être séparés comme il a été dit précédemment; le chrome reste en solution sous forme d'acide chromique. On filtre et on lave avec de l'eau bouillante contenant de l'acétate de sodium. Le liquide filtré est évaporé plusieurs fois à siccité, après addition d'acide chlorhydrique et d'alcool, afin de réduire l'acide chromique en oxyde de chrome; le résidu est dissous dans de l'eau ou de l'acide chlorhydrique étendu et mélangé à l'ébullition avec de l'ammoniaque en léger excès. Après avoir laissé déposer le précipité vert d'oxyde de chrome, on le lave plusieurs fois par décantation avec de l'eau bouillante, puis complètement sur le filtre, on le calcine dans un creuset de porcelaine en élevant peu à peu la température et on pèse. Si le minerai contient du calcium ou du magnésium, une grande portion de ces corps est précipitée avec l'oxyde de chrome, de sorte que, si leur proportion est un peu grande, il faut au moins effectuer une deuxième précipitation; on peut précipiter sûrement le calcium avant l'oxyde de chrome au moyen de l'acide sulfurique dans le liquide fortement alcoolisé et le déterminer sous forme de sulfate de calcium, après un lavage à l'alcool et une calcination modérée. Mais si le magnésium est en même temps présent et si la quantité du chrome est faible par rapport à celle des terres alcalines, on évapore le liquide filtré contenant l'acide chromique, après addition d'acide azotique (sans addition d'acide chlorhydrique), on mélange le résidu avec quatre fois son poids de carbonate de potassium et de sodium, on fond dans un creuset de platine et l'on épuise la masse fondue avec de l'eau bouillante; l'acide chromique entre alors en dissolution et il peut être dosé comme il est dit plus haut, tandis que le calcium et le magnésium restent sous forme de carbonates. Après lavage, on dissout ceux-ci dans l'acide chlorhydrique et on les sépare suivant la manière ordinaire.

Dans cette méthode, l'acide silicique et les alcalis ne peuvent être trouvés que par différence. Si on veut les doser directement, il faut désagrèger le fer chromé

¹ L'addition de brome, au lieu de chlore, également recommandée et toujours plus commode est, d'après mes observations, beaucoup moins convenable lorsque la teneur en chrome est considérable.

d'une autre manière, et l'opération réussit facilement, si l'on suit le procédé de désagrégation indiqué pour cet objet par *Manzavinos* : Dans un creuset de platine incliné on fond au rouge sombre, au contact de l'air, le fer chromé avec quatre ou cinq fois son poids d'hydroxyde de baryum, on dissout la masse fondue dans l'acide chlorhydrique, on précipite le sel barytique par l'acide sulfurique et l'on traite la solution comme il a été dit précédemment. Le creuset de platine est, il est vrai, un peu attaqué.

Recherche et dosage du zinc, du cobalt et du nickel. — Lorsque le fer et l'alumine ont été séparés du manganèse par précipitation d'après l'une des deux méthodes décrites précédemment, le zinc, le cobalt et le nickel restent en dissolution avec le manganèse. Si l'on emploie la méthode par l'acétate de sodium, on fait passer un courant continu d'hydrogène sulfuré dans la solution acétique chauffée (après addition, si c'est nécessaire, de quelques gouttes d'acide acétique concentré); le sulfure de zinc est complètement précipité, tandis que les sulfures de cobalt et de nickel ne le sont que s'il n'y a pas assez d'acide acétique libre. On lave le précipité de sulfure de zinc avec de l'eau, à laquelle on a ajouté un peu d'acide acétique et de dissolution d'hydrogène sulfuré, on le dessèche, on le calcine comme le sulfure de manganèse (page 192) dans un courant d'hydrogène¹ et on le pèse; le sulfure de zinc renferme 67,05 pour 100 Zn. Si le cobalt et le nickel sont absents, on précipite comme à l'ordinaire le manganèse par le brome dans le liquide filtré, après expulsion de l'hydrogène sulfuré; si au contraire il y a des quantités pondérables de cobalt ou de nickel, on les sépare en même temps que le manganèse, au moyen du sulfure d'ammonium jaune, que l'on ajoute à la dissolution versée dans un ballon et mélangée avec un léger excès d'ammoniaque; on bouche le ballon (qui doit être rempli jusqu'au col), on laisse reposer pendant vingt quatre heures, on filtre rapidement et on lave avec de l'eau chargée de sulfure d'ammonium. Dans le liquide filtré on sépare les terres alcalines comme à l'ordinaire (page 190); mais on traite le précipité des sulfures métalliques par de l'acide chlorhydrique très étendu (1 partie d'acide pour 6 d'eau), qui dissout le manganèse, tandis que les sulfures de cobalt et de nickel restent. Le manganèse est de nouveau précipité de sa dissolution par l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium, et dosé sous forme de sulfure; le filtre, qui contient les deux autres métaux, est incinéré dans un creuset et le résidu traité par l'acide azotique concentré; la solution est évaporée et fortement calcinée, avec addition d'un peu de carbonate d'ammonium sec. Il reste alors, si du sulfure de cobalt a été précipité, du cobalt métallique, et si c'est du sulfure de nickel qui était présent, du protoxyde de nickel. Comme les minerais de fer ont coutume de ne renfermer que des traces de ces métaux, leur séparation serait sans valeur.

Si l'on emploie la méthode par le carbonate d'ammonium, au liquide faiblement ammoniacal, qui contient le manganèse, le zinc, etc., on ajoute de l'acé-

¹ Si l'on n'a pas à sa disposition l'appareil nécessaire pour cela, on peut dissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique, précipiter le zinc à l'ébullition à l'état du carbonate, en ajoutant un léger excès de carbonate de sodium, et ensuite le peser, après calcination modérée, sous forme d'oxyde de zinc avec 80,26 pour 100 Zn.

tate de sodium et de l'acide acétique, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré et l'on opère comme précédemment.

Recherche et dosage du baryum. — Si dans le minerai il se trouve du spath pesant ou avec des sulfates un sel de baryum décomposable par les acides, le sulfate de baryum reste avec la silice lors de la dissolution ou la désagrégation du minerai. On pèse les deux corps après calcination et on les chauffe avec précaution dans un creuset de platine avec un peu de fluorure d'ammonium; de cette façon, l'acide silicique est volatilisé, et le sulfate de baryum reste. On obtient des résultats encore plus exacts en procédant comme il suit: on fond avec cinq ou six fois son poids de carbonate de potassium et de sodium le résidu du traitement du minerai par l'acide chlorhydrique, on épuise la masse fondue par l'eau sans ajouter d'acide, dans le liquide, qui contient en combinaison avec des alcalis tout l'acide sulfurique et la majeure partie de l'acide silicique, on sépare la silice comme à l'ordinaire, mais on dissout dans l'acide chlorhydrique le résidu, qui renferme du carbonate de baryum, les autres oxydes métalliques qui ont pu ne pas se dissoudre lors du traitement précédent du minerai et une partie de la silice, on sépare celle-ci par évaporation, etc., puis on précipite le baryum par l'acide sulfurique dans la solution faiblement acide chauffée à l'ébullition; après repos, on lave plusieurs fois avec de l'eau bouillante par décantation, puis sur le filtre, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne trouble plus la solution d'argent, on dessèche, on calcine séparément dans un creuset de porcelaine le filtre et le précipité, et l'on pèse le résidu, qui est du sulfate de baryum avec 65,67 p. 100 BaO.

Si le minerai ne contient pas d'acide sulfurique, si par conséquent lors de sa dissolution tout le baryum est aussi dissous, on précipite celui-ci par l'acide sulfurique en procédant comme il vient d'être dit, soit aussitôt (et c'est ce qu'il y a de plus commode) la dissolution achevée (cependant dans ce cas le précipité a coutume de contenir un peu de fer), soit après la précipitation de l'oxyde de fer et de l'alumine, ou enfin après la précipitation du manganèse, mais avant celle du calcium. Si la solution contient en même temps du plomb, on le sépare avant la précipitation du baryum, soit par l'hydrogène sulfuré, soit par le carbonate d'ammonium et l'ammoniaque avec le fer.

Recherche et dosage de l'acide titanique. — Si l'on traite par l'acide chlorhydrique un minerai contenant de l'acide titanique ou si on le désagrège comme à l'ordinaire avec le carbonate de sodium et de potassium, une petite portion de l'acide titanique a coutume de rester avec la silice, tandis que la majeure partie entre en dissolution et est précipitée avec le fer et l'alumine, lorsqu'on emploie la méthode par l'acétate de sodium. On peut déterminer la quantité qui reste avec l'acide silicique en volatilisant ce dernier au moyen du fluorure d'ammonium, après avoir calciné et pesé le résidu; l'acide titanique reste alors sous forme d'une substance blanche ou brunâtre. On dessèche le précipité obtenu par l'acétate de sodium et, après l'avoir enlevé du filtre et incinéré celui-ci, on l'introduit par petites portions dans 15 fois son poids de bisulfate de potassium, que l'on a préalablement fait fondre à une douce chaleur dans un grand creuset de platine. Cela fait, on élève peu à peu la température, en évitant avec soin le débordement de la masse, puis on maintient le creuset au rouge

sombre (pendant 1 à 3 heures), jusqu'à ce que le dégagement de l'acide sulfurique ait presque complètement cessé et que la masse ait pris une consistance demi-fluide. Après le refroidissement, on traite la masse fondue, en agitant fréquemment, avec une grande quantité d'eau froide (au moins 50 fois le poids du bisulfate de potassium employé); si la désagrégation a été complète, la masse doit alors, au bout de 1 à 5 jours, se dissoudre en donnant un liquide parfaitement limpide (il peut rester des traces de silice provenant de la cendre du filtre). Dans la solution claire, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour réduire le peroxyde de fer présent, ensuite, sans filtrer pour séparer le soufre précipité (une filtration n'est nécessaire que si des sulfures métalliques se sont précipités), on fait bouillir le liquide pendant une heure au moins dans un grand ballon, en y faisant passer un courant non interrompu d'acide carbonique (fig. 76, page 184), afin d'éviter l'oxydation du protoxyde de fer par l'air atmosphérique, et par suite la précipitation d'un sel de fer basique. Il faut remplacer de temps en temps l'eau qui s'évapore. Tout l'acide titanique est ainsi précipité sous forme d'hydrate; on filtre, on fait bouillir de nouveau pour s'assurer si la précipitation est terminée, on lave à l'eau pure, on dessèche, on calcine en ajoutant un peu de carbonate d'ammonium, pour éliminer les dernières traces d'acide sulfurique, et l'on pèse l'acide titanique, qui est blanc, s'il a été modérément calciné, et brunâtre, s'il l'a été fortement. On peut employer le liquide filtré pour le dosage du fer et de l'alumine.

Dosage des alcalis. — Bien qu'un grand nombre de minerais renferment des traces d'alcalis, la quantité de ces derniers n'est que rarement assez grande pour nécessiter un dosage. Il est évident que, pour effectuer ce dosage, le minerai ne doit pas être désagrégé avec un carbonate alcalin; le résidu provenant du traitement par l'acide chlorhydrique, s'il n'est pas formé de silice pure, est chauffé avec précaution avec de l'acide fluorhydrique ou huit fois son poids de fluorure de silicium, puis il est mis en digestion avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution complète. Maintenant on précipite l'oxyde de fer, l'alumine, l'acide phosphorique, l'acide arsénique, etc., par la méthode à l'acétate, en employant au lieu des sels de sodium, du carbonate et de l'acétate d'ammonium; par le sulfure d'ammonium on précipite le manganèse, le zinc, le cobalt, le nickel et le cuivre, que l'on peut ensuite séparer par la méthode décrite précédemment¹. Dans le liquide provenant de la séparation des sulfures par filtration, après que le sulfure d'ammonium en excès a été décomposé par chauffage avec de l'acide chlorhydrique, que l'hydrogène sulfuré a été expulsé et le soufre séparé par le filtre, on précipite le calcium par l'oxalate d'ammonium et l'ammoniaque (page 190). Le liquide filtré, qui contient le magnésium et les alcalis, est évaporé à sec, le résidu est calciné, afin d'éliminer les sels ammoniacaux, puis dissous dans de l'acide chlorhydrique étendu, la dissolution est mélangée avec de l'ammoniaque, et le magnésium précipité à l'aide d'un excès aussi faible que possible de phosphate d'ammonium pur. Après repos, on filtre, on lave à l'eau ammoniacale, on chauffe ou on évapore la solution, afin d'expulser

¹ Il est moins convenable de précipiter tous les métaux, y compris le fer, parce que la précipitation et le lavage de grandes quantités de sulfure de fer offrent beaucoup de difficultés.

l'ammoniaque en excès, on la mélange avec une solution de perchlorure de fer, jusqu'à ce qu'elle offre une couleur jaunâtre, on neutralise avec du carbonate d'ammonium, on fait bouillir, et l'on précipite ainsi le peroxyde de fer avec tout l'acide phosphorique ajouté en excès (si l'on a ajouté une quantité suffisante de perchlorure de fer, le précipité doit être coloré en brun rouge); on filtre et on lave, puis on évapore le liquide filtré et l'on calcine le résidu. Il ne reste plus alors que les alcalis (sous forme de chlorures). S'il n'y a que du chlorure de potassium ou du chlorure de sodium, l'opération est terminée; si au contraire les deux sels sont présents et si l'on juge nécessaire un dosage séparé (ce qui arrivera rarement), on pèse ensemble les deux sels, puis on les dissout dans une très petite quantité d'eau, on ajoute du chlorure de platine en excès, on évapore jusqu'à siccité à une douce chaleur (sans faire bouillir), on ajoute de l'alcool au résidu, on laisse reposer pendant quelques heures en couvrant le vase, on filtre sur un filtre desséché à 150° et pesé, on lave à l'alcool, on dessèche de nouveau à 150° et l'on pèse le résidu de chlorure de platine et de potassium (correspondant à 50,56 p. 100 de chlorure de potassium). La différence donne la teneur en chlorure de sodium.

Dosage de l'acide phosphorique. — La présence du phosphore dans le fer exerçant sur les propriétés physiques de ce métal une influence extrêmement nuisible, et le phosphore qui se trouve dans les minerais passant presque tout entier dans le fer lors du traitement des minerais au haut fourneau, le dosage de l'acide phosphorique d'un minerai est un des problèmes les plus importants pour la détermination de sa valeur et lorsqu'il s'agit de savoir s'il peut être employé à la préparation de certaines sortes de fer. On prend 1 gramme environ de mine des prairies et des autres produits analogues riches en acide phosphorique, 1 à 2 grammes de sphérosidérite, des fers des houillères, etc., 2 à 3 grammes des hématites rouges et brunes et des fers magnétiques qui sont plus purs. Pour dissoudre le minerai, on emploie par gramme de celui-ci un mélange de 6 C. C. d'acide azotique à 1,2 de densité et de 6 C. C. d'acide chlorhydrique, on fait digérer pendant longtemps à chaud (en ajoutant encore un peu d'acide, si la décomposition se fait difficilement) et l'on évapore à sec au bain-marie. On humecte ensuite le résidu avec environ 5 C. C. d'acide azotique par gramme de minerai, on chauffe pendant quelque temps, on étend avec le même volume d'eau, on filtre et on lave avec aussi peu d'eau que possible. Dans la plupart des cas, les phosphates sont ainsi complètement décomposés et dissous, même si la couleur du résidu indiquait encore la présence de peroxyde de fer non dissous; cependant, si l'on craint que le résidu ne renferme encore de l'acide phosphorique, on le désagrège par fusion, on sépare la silice en évaporant avec de l'acide azotique la masse fondue ramollie avec de l'eau, on redissout dans l'acide azotique et, si après un essai qualitatif du liquide filtré on y a reconnu la présence d'acide phosphorique, on le réunit au liquide déjà obtenu ou bien on le traite à part et ensuite on réunit les précipités; la solution azotique contenant l'acide phosphorique est d'abord réduite par évaporation à un volume aussi petit que possible (pour 1 gramme de minerai, il faut l'amener à environ 20 C. C.) et ensuite on la traite par l'une des deux méthodes suivantes, la méthode par le molybdate d'ammonium ou la méthode par le molybdate de potassium.

Relativement au choix de la méthode à suivre, il faut se demander s'il importe d'avoir un résultat tout à fait exact ou seulement d'arriver rapidement au but. La *méthode par le molybdate d'ammonium* donne des résultats très précis, mais elle exige deux ou trois jours; le dosage à l'aide de la *méthode par le molybdate de potassium* peut être effectué en 4 à 6 heures, y compris la dissolution du minéral, mais elle fournit des résultats qui, habituellement, s'écartent de la teneur réelle en acide phosphorique de $1/10$ à $1/20$, et qui lorsque la proportion de l'acide phosphorique est très faible peuvent présenter des différences encore plus grandes. Plus est grande la quantité du fer en dissolution par rapport à celle de l'acide phosphorique, moins en général les résultats sont satisfaisants, et c'est pour cela que la méthode par le molybdate de potassium est plus convenable pour l'analyse des minerais des prairies, etc., contenant du phosphore et dont la teneur en fer est peu élevée que pour les fers magnétiques ou les hématites rouges riches en fer et pauvres en phosphore. Dans la pratique, elle doit être recommandée pour la détermination de la valeur d'un des minerais nommés en premier lieu, parce qu'elle donne un résultat beaucoup plus rapide. Car, qu'un minéral contienne 2 ou 2,1 p. 100 Ph^2O^5 , cela fait une différence sans importance pour l'emploi de ce minéral.

a. MÉTHODE PAR LE MOLYBDATE D'AMMONIUM (de Sonnenschein). — Pour préparer le réactif convenable pour la précipitation, on dissout dans 1 litre d'eau distillée 150 gr. de molybdate d'ammonium du commerce, on verse peu à peu le liquide dans 1 litre d'acide azotique à 1,2 de densité, on laisse reposer pendant quelques jours et l'on filtre. La solution de fer concentrée et fortement acide, préparée comme il a été dit précédemment, est mélangée avec de l'ammoniaque liquide concentrée en évitant qu'il se produise un trouble persistant, ou si, exceptionnellement, le liquide ne renferme pas une quantité suffisante d'acide azotique en excès, avec quelques centimètres cubes d'une solution saturée d'azotate d'ammonium; on chauffe dans un gobelet de verre, à environ 40° , 25 C.C. de la solution de molybdate d'ammonium et maintenant, en agitant, on ajoute au liquide molybdique la solution de fer également chauffée à 40° . On laisse ensuite reposer dans un lieu chaud (pas au-dessus de 45°) pendant 12 heures, on prend un petit échantillon, puis en y ajoutant un égal volume de liqueur molybdique et laissant reposer pendant quelques heures on essaye si tout l'acide phosphorique est précipité ou si une nouvelle addition du précipitant est nécessaire, on filtre sur un petit filtre, lorsqu'on s'est assuré que la précipitation est complète, on lave plusieurs fois par décantation le précipité jaune dans un gobelet de verre avec une dissolution de 15 à 20 parties de nitrate d'ammonium dans 100 parties d'eau, en ajoutant au commencement $1/50$ de volume d'acide azotique, on continue le lavage jusqu'à ce que tout le fer soit éliminé, on dissout ensuite le précipité dans aussi peu d'ammoniaque que possible et, après avoir placé le filtre humide au-dessous d'un autre gobelet de verre, on y verse le liquide, qui dissout les particules de précipité qui se trouvent sur le filtre; enfin, on lave le filtre avec de l'ammoniaque étendue (1 partie d'ammoniaque pour 3 d'eau). On mélange la solution claire avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique (en quantité insuffisante pour produire un trouble), puis avec un léger excès de solution de chlorure d'ammonium et de magnésium. Au bout de

quelque temps, on ajoute encore un peu d'ammoniaque, on laisse reposer pendant 12 heures dans un lieu froid, on filtre, on lave avec de l'ammoniaque étendue (1 partie d'ammoniaque pour 3 d'eau), jusqu'à ce que le liquide filtré, acidifié par de l'acide azotique, ne soit plus troublé par le nitrate d'argent, on dessèche le précipité, on le calcine, après l'avoir séparé du filtre, dans un creuset de platine couvert, d'abord très doucement et ensuite fortement, on brûle peu à peu le filtre coupé en morceaux dans un couvercle de creuset, jusqu'à ce que le résidu soit devenu blanc, on ajoute celui-ci au précipité et on calcine de nouveau. Si le résidu n'est pas d'un blanc pur, on l'humecte avec quelques gouttes d'acide azotique et après évaporation de celui-ci, le couvercle étant enlevé, on calcine de nouveau ce résidu, qui est du pyrophosphate de magnésium, contenant 63,96 p. 100 d'acide phosphorique = 27,95 p. 100 de phosphore.

Ce procédé peut être abrégé, bien qu'alors il ne donne pas des résultats tout à fait satisfaisants en présence de grandes quantités d'acide phosphorique, si l'on dessèche et on pèse sans le redissoudre le précipité jaune obtenu avec le molybdate d'ammonium (*Méthode de Finkener*). A cet effet, le précipité étant lavé, on le fait tomber à l'aide de la fiole à jet dans un creuset de porcelaine, puis on évapore et, afin d'expulser l'eau de cristallisation et le nitrate d'ammonium, on chauffe tout doucement (150 à 200°) en plaçant le creuset sur une toile métallique au-dessus de la lampe, jusqu'à ce qu'un verre de montre maintenu au-dessus du creuset ne se recouvre plus d'un enduit de sel ammoniacal, puis on dessèche en présence d'acide sulfurique et l'on pèse le creuset couvert. Si de petites quantités du précipité sont restées adhérentes au filtre, on les dissout dans l'ammoniaque, au liquide filtré on ajoute de l'acide azotique jusqu'à réaction acide, on concentre par évaporation et l'on réunit ce résidu avec le précipité qui se trouve dans le creuset. Le précipité renferme, après expulsion de l'eau et du nitrate d'ammonium, 5,794 p. 100 d'acide phosphorique = 1,657 p. 100 de phosphore⁴. Il est facile de voir que ce procédé, dans lequel pour la même quantité d'acide phosphorique le poids du précipité est beaucoup plus grand que lorsqu'on le redissout et qu'on précipite par le sel de magnésium, convient surtout lorsque la quantité de l'acide phosphorique renfermé dans le minerai est peu abondante.

Lorsque la solution du minerai contient de l'acide arsénique, celui-ci se précipite en majeure partie avec l'acide phosphorique aussi bien lors de la précipitation par le molybdate d'ammonium que plus tard par la solution de magnésium. La proportion de l'acide arsénique étant ordinairement très faible, cette différence peut être négligée dans un grand nombre de cas; cependant, s'il importe d'avoir des résultats très exacts, on dissout dans l'ammoniaque le précipité jaune produit par la solution d'acide molybdique, on sature la solution avec de l'hydrogène sulfuré pur, on chauffe après addition de sulfure d'ammonium contenant du soufre, on précipite par l'acide chlorhydrique le sulfure d'arsenic et le sulfure de molybdène, on filtre, on évapore le liquide filtré, on redissout dans l'acide azotique et l'on précipite de nouveau l'acide phosphorique par la solution molybdique (*Finkener, loc. cit.*).

⁴ R. Finkener, Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, 1878, p. 1658.

b. MÉTHODE PAR LE MOLYBDATE DE POTASSIUM (de Korschelt)¹ — Pour préparer le réactif précipitant, on dissout 1 partie d'acide molybdique et 1 partie d'hydroxyde de potassium pur dans 6 parties d'eau; après refroidissement, on ajoute une demi-partie d'acide tartrique dissous dans 2 parties d'eau, on verse le tout dans 7 parties 1/2 d'acide azotique à 1,2 de densité, on chauffe à l'ébullition et l'on filtre pour séparer le précipité blanc qui a pris naissance. Ou bien on dissout 50 gr. de molybdate de potassium du commerce dans 150 C.C. d'eau, on y ajoute une dissolution de 12 parties 1/2 d'acide tartrique dans 50 C.C. d'eau, on verse le mélange dans 160 C.C. d'acide azotique à 1,2 de densité, on fait bouillir et l'on filtre.

La solution azotique du minerai est préparée et concentrée comme il a été dit précédemment. On chauffe au bain-marie, à 100°, 25 C.C. de la solution molybdique, dans un deuxième bain-marie la solution de fer à la même température, on ajoute la dernière à la première et l'on chauffe encore pendant 20 minutes. On essaye ensuite une petite quantité de la solution surnageant le précipité jaune, pour savoir si une nouvelle addition de solution molybdique chauffée sépare encore de l'acide phosphorique, et lorsqu'on s'est assuré que la précipitation est achevée, on fait tomber le précipité sur un filtre desséché au bain d'air à 120° entre deux verres de montre maintenus à l'aide d'une pince et pesés avec cette dernière (fig. 79), on lave d'abord avec de l'eau contenant de l'acide azotique (2 à 2,5 p. 100), jusqu'à ce que tout le fer soit éliminé, ensuite 3 ou 4 fois avec de l'alcool pour déplacer l'acide azotique. On dessèche pendant 20 à 25 minutes à 120° entre les deux verres de montre, on laisse refroidir dans l'exsiccateur et l'on pèse. Le précipité contient 4,044 pour 100 d'acide phosphorique = 1,768 pour 100 de phosphore.

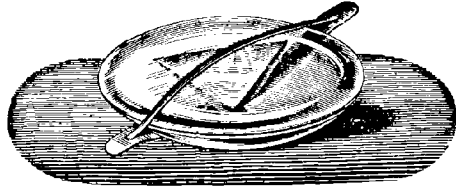


Fig. 79.

On lave d'abord avec de l'eau contenant de l'acide azotique (2 à 2,5 p. 100), jusqu'à ce que tout le fer soit éliminé, ensuite 3 ou 4 fois avec de l'alcool pour déplacer l'acide azotique. On dessèche pendant 20 à 25 minutes à 120° entre les deux verres de montre, on laisse refroidir dans l'exsiccateur et l'on pèse. Le précipité contient 4,044 pour 100 d'acide phosphorique = 1,768 pour 100 de phosphore.

Dosage du soufre et de l'acide sulfurique. — La méthode de dosage du soufre dans les minerais de fer, que nous allons décrire, offre cet avantage, qu'elle convient pour tous les minerais sulfurés, tels que les pyrites, les blendes, les galènes, etc., et qu'elle donne de bons résultats; en outre, elle est toujours d'une exécution plus facile que la fusion du minerai avec du carbonate de sodium et du salpêtre, dont on peut également se servir. Au contraire, en traitant du fer sulfuré par une solution de brome dans l'acide chlorhydrique concentré, méthode qui a été fréquemment proposée pour le dosage du soufre, il m'est plusieurs fois arrivé, même après un contact de 24 heures et une évaporation subséquente au bain-marie, de trouver la moitié du minéral non décomposée, preuve que ce procédé n'est pas toujours convenable pour donner des résultats satisfaisants.

¹ Zeitschrift des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen, 1877, p. 227.

*Dosage du soufre total*¹. — On prépare une solution de 10 grammes de chlorate de potassium pur (exempt d'acide sulfurique) dans 200 C.C. d'eau, on verse cette solution dans un grand gobelet de verre ou un grand ballon avec 5 grammes du minerai réduit en poudre fine, on fait bouillir et tout en maintenant le liquide en pleine ébullition, on y ajoute peu à peu 60 C.C. d'acide chlorhydrique à 1,12 de densité. Maintenant on fait bouillir sans interruption pendant $\frac{3}{4}$ d'heure à 1 heure, on ajoute, si c'est nécessaire, encore un peu d'acide chlorhydrique et enfin on évapore à sec au bain-marie. On humecte le résidu avec 10 C.C. d'acide chlorhydrique et 30 C.C. d'eau, on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le perchlorure de fer soit complètement dissous, puis on étend encore la dissolution avec 20 C.C. d'eau, et l'on décante sur un filtre en laissant aussi complètement que possible dans la capsule la partie non dissoute, qui peut consister en acide silicique, silicates non décomposés et sulfates de plomb, de calcium, de baryum et de strontium. A ce résidu on ajoute, avant de le laver, 5 C.C. d'acide chlorhydrique et 15 C.C. d'eau, et en agitant avec soin on chauffe le tout au bain-marie pendant deux heures au moins, afin de dissoudre complètement tout le sulfate de calcium présent. Maintenant on filtre et, en évitant autant que possible de faire tomber le résidu sur le filtre, on le lave à l'eau chaude, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus la réaction du fer avec le sulfocyanure ou le ferrocyanure de potassium. Afin de précipiter l'acide sulfurique, on chauffe le liquide filtré à l'ébullition, on y ajoute 2 à 4 C.C. de solution de chlorure de baryum, on fait bouillir doucement pendant quelques minutes, on laisse refroidir, on ajoute 10 C.C. d'ammoniaque à 0,95 de densité, on agite et l'on abandonne le tout dans un lieu chaud pendant 24 heures au moins. Si le minerai contient du plomb, du baryum ou du strontium, dont les sulfates se trouvent alors dans le résidu de la dissolution du minerai, on dessèche ce résidu, on le fond avec cinq fois son poids de carbonate de potassium et de sodium, on traite la masse fondue par l'eau et on filtre; s'il y a du plomb, on fait passer dans le liquide filtré un courant d'acide carbonique, afin de précipiter ce métal; après séparation du plomb par le filtre, on évapore à sec au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique, on humecte le résidu avec ce même acide, on le dissout dans l'eau, on filtre pour isoler la silice séparée et dans le liquide filtré on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, comme il a été dit précédemment.

Lorsqu'on s'est assuré, par une nouvelle addition de chlorure de baryum à un petit échantillon, que la précipitation de l'acide sulfurique est complète, on décante aussi complètement que possible, sur un petit filtre, le liquide clair surnageant les précipités de sulfate de baryum obtenus; on lave ensuite dans le vase par plusieurs décantations, d'abord avec de l'eau froide, puis avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus troublée par une goutte de solution d'argent, on fait tomber les précipités sur le filtre avec de l'eau bouillante, on dessèche, on calcine dans un creuset de porcelaine, après avoir incinéré à part le filtre débarrassé autant que possible des précipités, et l'on pèse.

¹ Eggertz, Om kemisk profning af jern, jernmalmer och brännmaterialier, Falun, 1870, p. 72 et 74.

Si le sulfate de baryum calciné était coloré en rouge par du peroxyde de fer précipité en même temps, il faudrait, pour dissoudre l'oxyde de fer, le traiter par un peu d'acide chlorhydrique, évaporer à sec au bain-marie, ajouter au résidu encore une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique, puis de l'eau, laisser reposer et filtrer de nouveau. Si cependant la couleur du précipité ne permet de reconnaître que de faibles traces de peroxyde de fer, qui ne peuvent pas beaucoup nuire à l'exactitude du résultat, on néglige sa séparation, parce que le sulfate de baryum n'est pas absolument insoluble dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique. 100 parties du précipité calciné contiennent 34,33 parties d'acide sulfurique = 13,72 parties de soufre.

Dosage de l'acide sulfurique combiné au calcium ou sous forme d'autres sulfates solubles. — Dans ce but, on traite le minerai par l'acide chlorhydrique pur, on étend la solution avec de l'eau et, après avoir séparé la silice, etc., par filtration, on précipite l'acide sulfurique comme il a été dit précédemment.

Dosage de l'eau et de la substance organique. — Dans les minerais qui

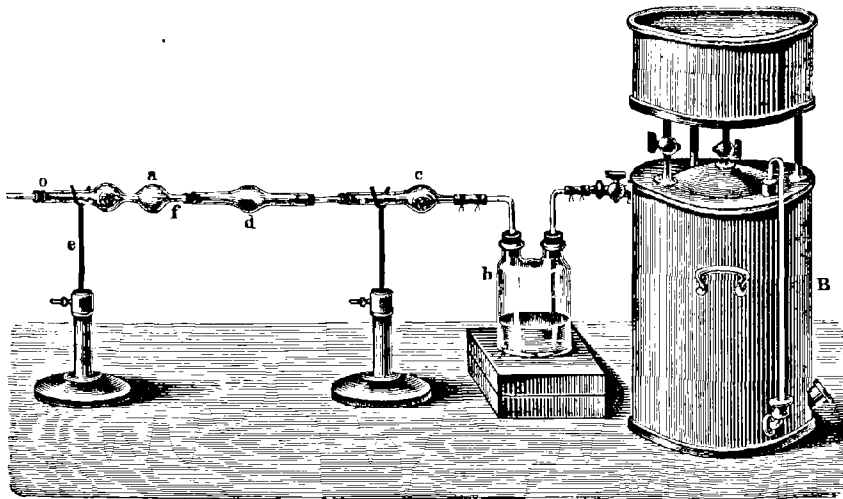


Fig. 80. Appareil pour le dosage de l'eau.

sont exempts d'acide carbonique et dont tout le fer est sous forme de peroxyde, qui par conséquent ne peuvent pas être suroxydés au rouge par l'action de l'air atmosphérique, ce dosage peut être effectué avec une exactitude suffisante pour la pratique à l'aide du procédé suivant : Dans un creuset en porcelaine incliné et ouvert, on calcine d'abord doucement, ensuite plus fortement le minerai pesé (1 gramme), jusqu'à ce que son poids demeure invariable, et la perte de poids représente l'eau et la substance organique. Mais, si le minerai renferme de l'acide carbonique ou du protoxyde de fer, cette méthode simple n'est pas applicable. Dans ce cas, pour doser l'eau, on chauffe le minerai dans un tube à boule *d* (fig. 80) en verre difficilement fusible, à travers lequel on fait passer lentement un courant d'air parfaitement desséché, en lui faisant traverser un flacon laveur *b*

contenant de l'acide sulfurique concentré et un tube *c* rempli de chlorure de calcium fortement desséché. Pour produire le courant d'air, on se sert soit d'un gazomètre rempli d'air B et communiquant avec le flacon *b*, ou d'un aspirateur adapté en *o*¹. En sortant du tube à boule *d*, l'air mélangé avec l'eau volatilisée se rend immédiatement dans un tube à chlorure de calcium *ao*, préalablement pesé et réuni au tube *d* au moyen d'un bouchon sec fermant hermétiquement, et dans lequel l'eau est absorbée. Il faut faire en sorte qu'il ne reste pas d'eau condensée dans la partie antérieure froide du tube *d* (il est convenable de relever un peu le tube suivant la direction du courant d'air); il faut en outre, une fois la décomposition terminée et la flamme éloignée, faire passer encore de l'air sec pendant quelque temps, et alors peser rapidement le tube à absorption *ao*.

Dans ces minerais la substance organique ne peut être dosée que par l'analyse élémentaire (on brûle dans un courant d'oxygène, on recueille l'acide carbonique formé dans un appareil à potasse pesé et l'eau dans un tube à chlorure de calcium). Voyez pour plus de détails : *Fresenius*, Analyse quantitative, et plus loin : Dosage du carbone dans le fer par combustion directe. Lorsque, à côté du carbone et de l'hydrogène, il se trouve dans le minerai de l'acide carbonique et de l'eau, ces deux derniers corps doivent être dosés dans un échantillon particulier et retranchés de l'augmentation de poids des appareils à l'absorption de l'appareil à analyse élémentaire. Cependant, un pareil dosage de la substance organique, exact il est vrai, mais toujours un peu compliqué, n'a que peu de valeur pour la pratique; il suffit, après que l'on a déterminé le poids de tous les autres éléments d'un minerai, de considérer ce qui manque à 100 comme la substance organique (y compris l'eau, si elle n'a pas été déterminée à part).

Dosage de l'acide carbonique. — En présence de la faible importance relative qu'offre un dosage tout à fait exact de l'acide carbonique pour la fixation de la

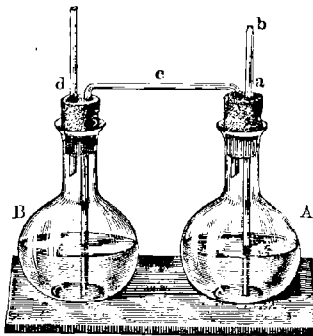


Fig. 81. Appareil pour le dosage de l'acide carbonique.

de l'acide carbonique pour la fixation de la valeur d'un minerai de fer, on obtient un résultat tout à fait suffisant en déterminant la perte de poids qu'éprouve le minerai lorsqu'on le traite par des acides. Parmi les nombreux appareils proposés pour ce dosage, celui de *Fresenius-Will*, représenté par la figure 81 (et que l'on peut se procurer sous ce nom chez tous les marchands d'appareils de chimie), est, d'après ma propre expérience, le plus simple et en même temps le plus convenable pour cet usage. La capacité du ballon A est de 50 C. C. environ, celle du ballon B de 40 C. C. A contient le minerai pesé (1 gr.) et 15 C. C. d'eau bouillie; B est rempli à moitié avec de l'acide sulfurique concentré. Comme les fermetures doivent être hermétiques, il est convenable de se servir

¹ Une forme d'aspirateur simple et très commode est décrite page 209, *Dosage du carbone dans le fer*.

de bouchons en caoutchouc, en les prenant aussi petits que possible, afin de ne pas augmenter outre mesure le poids de l'appareil. Le tube *a* est fermé à son extrémité supérieure avec une baguette de verre entourée d'un morceau de tube de caoutchouc. Après avoir pesé l'appareil monté (son poids s'élève ordinairement à environ 100 gr.), on aspire avec précaution par le tube *d*; immédiatement quelques bulles d'air passent de A en B et, dès que l'on cesse d'aspirer, l'acide sulfurique s'élève à une certaine hauteur dans la branche gauche du tube *c*; on observe pendant quelques secondes si le liquide reste dans cet état, afin d'être bien certain que l'appareil ferme bien. On aspire ensuite une plus grande quantité d'air par *d* et l'on fait ainsi arriver en A une petite portion de l'acide sulfurique. L'acide carbonique se dégage et est forcé de se rendre en B en traversant l'acide sulfurique, auquel il abandonne son humidité. Lorsque le dégagement cesse, on fait passer de nouveau de l'acide sulfurique de B en A, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz, sans cependant épuiser complètement le liquide de B. Maintenant on chauffe peu à peu le ballon A jusqu'à ébullition sur une petite flamme; ordinairement il se produit alors un nouveau dégagement d'acide carbonique plus intense, et l'on chauffe tant que des bulles de gaz arrivent encore en B. On enlève ensuite le bouchon du tube *b*, on réunit l'extrémité de ce tube à l'aide d'un tube de caoutchouc avec un tube à chlorure de calcium ou un tube en U rempli de fragments de pierre ponce imbibés d'acide sulfurique concentré, et l'on cesse de chauffer A. Par suite du refroidissement, de l'air desséché pénètre par *b* dans le ballon A; pendant ce temps on ferme le tube *d* au moyen d'une baguette de verre entourée d'un tube en caoutchouc et enfin on aspire pendant quelques instants en *b*, lorsque le refroidissement est complet et que des bulles d'air ne se dégagent plus du liquide contenu en A, afin de retirer tout l'acide carbonique qui peut encore se trouver dans l'appareil, on remet sur le tube *b* le bouchon employé au début de l'expérience et l'on pèse.

En analysant des minerais de fer contenant du spath calcaire, j'ai obtenu par cette méthode des résultats plus satisfaisants qu'en employant pour la décomposition de l'acide chlorhydrique dans un appareil modifié pour cet usage¹.

Fondants. — Dans la plupart des cas, les fondants consistent en roches calcaires ou magnésiennes (pierre à chaux ou dolomite). La valeur de celles-ci comme fondants dépendant de leur teneur en calcium ou en magnésium, ainsi que de la proportion des substances nuisibles qu'elles renferment (acide phosphorique, soufre), ce sont surtout ces corps que l'on y dose; la teneur en acide silicique (avec lequel est combinée une certaine quantité du calcium, qui est ainsi soustraite à sa destination), en aluminium et en fer, mérite également d'être prise en considération; du manganèse s'y trouve aussi fréquemment et ce métal peut avoir de l'influence sur l'usage auquel la matière est destinée. Plus rarement, on se sert comme fondants de roches qui doivent enrichir la teneur en alumine et en silice des minerais mélangés; de ce nombre sont le schiste argileux, le granite, le gabbro, etc.

¹ Relativement à d'autres appareils et méthodes pour le dosage de l'acide carbonique, voyez FRESENIUS, *Analyse quantitative*, 4^e édition française, p. 374.

L'analyse des fondants peut être effectuée, dans ce qu'elle a d'essentiel, d'après les méthodes qui ont été décrites pour l'essai des minerais. Si la *teneur en manganèse* est si faible qu'elle puisse être négligée, le plus commode est de précipiter le *fer* et l'*aluminium* en chauffant la solution mélangée avec de l'ammoniaque jusqu'à neutralisation ou réaction faiblement alcaline; on précipite ensuite immédiatement le *calcium* et le *magnésium* comme il a été dit précédemment.

On peut, comme on l'a indiqué plus haut, doser le précipité d'oxalate de calcium par l'analyse volumétrique à l'aide du caméléon, ou bien le dessécher, le calciner très doucement et le peser sous forme de carbonate de calcium. Le *soufre* et l'*acide phosphorique* sont dosés exactement comme dans les minerais.

FABRICATION ET PRODUITS.

La composition des produits, indépendamment de leurs caractères extérieurs, variables avec la nature de l'opération qui leur a donné naissance, constitue un important moyen de contrôle de la marche des nombreux fours et appareils en usage dans l'industrie du fer. A ces produits appartiennent, outre le *fer* sous ses différentes formes, les *scories* et les *gaz* qui se dégagent des fours.

Fer (fonte et fer malléable). — Prise de l'échantillon et division. — La fonte grise et la plupart des fers malléables peuvent être divisés à l'aide d'une lime anglaise dure. Il faut avoir soin que l'instrument soit exempt d'oxyde, qui pourrait se détacher et se mêler avec le fer. Le morceau de fer à essayer étant saisi dans un étau préalablement bien essuyé, on le lime et l'on recueille la limaille sur une feuille de papier blanc placée au-dessous. La fonte blanche résiste au contraire à un pareil traitement; on la concasse dans un grand mortier en acier dur tourné à l'aide d'un pilon de même matière, qui ne devrait jamais manquer dans le laboratoire d'une usine à fer. Il ne faut pas oublier, lors de la prise de l'échantillon, qu'un grand nombre de fers n'ont pas la même composition dans toutes les parties de leur masse; la fonte grise a coutume d'être plus riche en carbone dans les parties qui se sont refroidies rapidement (à la périphérie) et plus riches en silicium dans les points qui se sont refroidis lentement (vers le milieu), tandis que le fer ductile est habituellement plus pauvre en carbone à la périphérie qu'au centre. Il résulte de là que pour avoir un échantillon offrant la composition moyenne du morceau de fer, il ne faut pas le prendre à sa surface externe, mais sur toute l'étendue de sa surface de section. De même, pour la fonte blanche, il convient d'en détacher de petits morceaux en différents endroits, et de les concasser ensemble dans le mortier. Il est à peine besoin de mentionner que l'on doit enlever avec soin tous les corps étrangers, tels que le sable, les particules de scories, les battitures, etc., qui peuvent adhérer au morceau de fer.

Essai qualitatif. — Les corps qui exercent surtout de l'influence sur la valeur du fer du commerce et pour lesquels, par conséquent, l'essai doit presque toujours être effectué sont : le carbone (de 0,05 à 7 pour 100), le silicium (depuis des traces jusqu'à 10 pour 100 et plus, mais rarement), le phosphore, le soufre,

le manganèse (jusqu'à 90 pour 100 dans les ferro-manganèses); souvent aussi il est convenable d'effectuer le dosage du cuivre (jusqu'à 0,5 pour 100); du cobalt, du nickel et de l'arsenic se rencontrent dans plusieurs sortes de fontes, mais la proportion de ces métaux dépasse rarement quelques centièmes pour 100; on trouve du chrome dans quelques fontes et dans l'acier de chrome (qui en renferme jusqu'à 2 pour 100), où il constitue un élément ajouté avec intention; dans l'acier de tungstène on trouve jusqu'à 9 pour 100 de ce dernier métal; tous les autres corps rencontrés dans le fer (plomb, antimoine, aluminium, calcium, magnésium, métaux alcalins, azote, etc.) ne s'y trouvent qu'en quantité si faible que dans les analyses industrielles leur présence peut presque toujours être négligée.

La composition des différentes sortes de fer étant assez concordante, c'est à peine s'il est nécessaire de faire précéder l'analyse quantitative d'un essai qualitatif complet; dans tous les fers on pourra trouver, mais quelquefois seulement à l'état de traces, les corps mentionnés en premier lieu; si l'on soupçonne la présence du chrome, on essaie par fusion avec du sel de soude et du salpêtre, etc., le précipité obtenu avec l'ammoniaque dans la solution du fer; on peut découvrir le cuivre en procédant comme il a été dit par l'essai des minerais; le tungstène reste sous forme d'acide tungstique avec la silice, lorsqu'on dissout le fer dans l'eau régale, et on peut le découvrir par la méthode décrite pour la détermination qualitative ou par un essai au chalumeau (perle de borax jaune, perle de sel de phosphore bleue, et rouge en présence de fer dans la flamme de réduction).

Analyse quantitative. — Dosage du carbone. — On distingue le carbone combiné (amorphe) et le carbone graphitique (libre). Dans un grand nombre de cas, il suffit de connaître seulement la teneur en carbone total; il est quelquefois nécessaire de doser séparément les deux formes du carbone.

Dosage du carbone total. — On prend pour cette opération 1 à 2 gr. de fonte, 2 à 3 gr. d'acier et 3 à 5 gr. de fer. Parmi les nombreuses méthodes proposées et employées, les deux suivantes sont celles qui méritent surtout d'être recommandées pour la pratique.

De ces deux méthodes, celle par le *chlorure double de cuivre et d'ammonium*, décrite par *Mc Creath-Ullgren*, exige l'appareil le plus simple, le moins de dépense en réactifs et en combustible, une division moindre de l'échantillon de fer, et elle donne toujours les résultats les plus satisfaisants, lorsque le fer est décomposable par le chlorure double de cuivre et d'ammonium, comme c'est le cas pour tous les fers ordinaires du commerce. Les deux méthodes exigent à peu près le même temps pour leur mise en pratique (avec un peu d'exercice, il faut 3 ou 4 heures pour toutes les opérations nécessitées par la première méthode). Pour ces raisons, la méthode par le chlorure de cuivre et d'ammonium mérite d'être la plus recommandée pour les recherches industrielles; la combustion directe peut, dans certaines circonstances, par exemple lorsqu'il s'agit de recherches scientifiques, servir comme moyen de contrôle ou être nécessaire dans les cas moins fréquents où la décomposition d'un produit métallique ne réussit pas avec le chlorure de cuivre et d'ammonium, ce qui se présente quelquefois, par exemple, avec les alliages de chrome et de fer.

a. Méthode de Mc Creath et Ullgren. — On prépare une dissolution de 300 gr. de chlorure de cuivre et d'ammonium du commerce dans 1 litre d'eau, de cette solution on mesure dans un gobelet de verre 50 C. C. par chaque gramme de fer employé pour l'essai, on fait tomber le fer pesé dans le liquide et on agite avec une baguette de verre. La dissolution du fer commence immédiatement, et ordinairement il se sépare dès le début du cuivre métallique. On chauffe tout doucement et on continue d'agiter, jusqu'à ce que tout le fer soit dissous ainsi que tout le cuivre qui s'est précipité. La réaction, si l'on agite sans interruption, a coutume d'être terminée en 25 minutes au plus ; le carbone reste tout entier non dissous. Avec un tube de verre, de 4 mm. de diamètre intérieur, de 75 mm. de longueur et dont l'un des deux bouts est étiré en une pointe de 4 mm. de diamètre intérieur, on a préparé d'avance un filtre en bouchant imparfaitement la pointe du tube d'abord avec de petits morceaux de verre, puis avec de l'amiante calciné et effilé très fin, de façon que le liquide puisse filtrer rapidement sans entraîner de corps solides. Sur le filtre ainsi disposé, on verse la solution du fer et dans un petit tube à essais on recueille le premier liquide écoulé, afin de s'assurer (en l'étendant avec de l'acide chlorhydrique et de l'eau jusqu'à transparence parfaite) si des particules solides n'ont pas traversé le filtre ; on fait alors tomber complètement le précipité sur le filtre et on le lave d'abord avec de la solution de chlorure de cuivre et d'ammonium, puis avec de l'eau, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne trouble plus la solution d'argent. Si pendant la filtration il se forme à la surface de la solution ou dans l'entonnoir une mince pellicule brune de sel de fer, on dissout celle-ci avec une goutte d'acide chlorhydrique, avant de terminer le lavage.

Maintenant on introduit l'entonnoir avec son contenu encore humide dans l'appareil représenté par la figure 82, où le charbon est transformé en acide carbonique, pour être pesé sous cette forme. *a* est un ballon de 300 C. C. de capacité environ, *b* un entonnoir avec robinet de verre, *c* un tube à boule rempli de morceaux d'hydrate de soude ou de potasse et fixé au moyen d'un bouchon fermant hermétiquement sur l'entonnoir *b*. *d* est un flacon laveur d'environ 100 C. C. de capacité, dont la communication avec *a* peut être interrompue au moyen d'un robinet à pince ; il est rempli au tiers avec de l'acide sulfurique concentré⁴ ; *e* est un tube à chlorure de calcium, *f* un appareil à potasse auquel est fixé un petit tube à chlorure de calcium *g* ; *h* est un aspirateur très simple, consistant en un flacon de 8 litres environ de capacité dont on a fait sauter le fond ; ce flacon est placé dans un vase à parois peu élevées en bois, en verre ou en grès, et dans son col est fixé, à l'aide d'un bouchon fermant hermétiquement, un tube courbé à angle droit et muni d'un robinet. Ayant ouvert ce dernier, on remplit avec de l'eau le réservoir inférieur jusqu'un peu au-dessous de son bord, puis, aspirant par le tube de verre, on fait monter l'eau dans le flacon et l'on ferme le robinet. Le tube à boule *i*, qui est uni avec l'aspirateur au moyen d'un tube en caoutchouc et d'un fil de fer, contient dans sa boule des morceaux d'hydroxyde

⁴ Il est convenable de placer entre le robinet à pince et le flacon *a*, un petit tube en U rempli de morceaux de pierre ponce calcinée et imbibée d'acide sulfurique concentré, afin d'être plus sûr de condenser les vapeurs qui se dégagent.

de potassium ou de sodium et dans la partie cylindrique du chlorure de calcium,

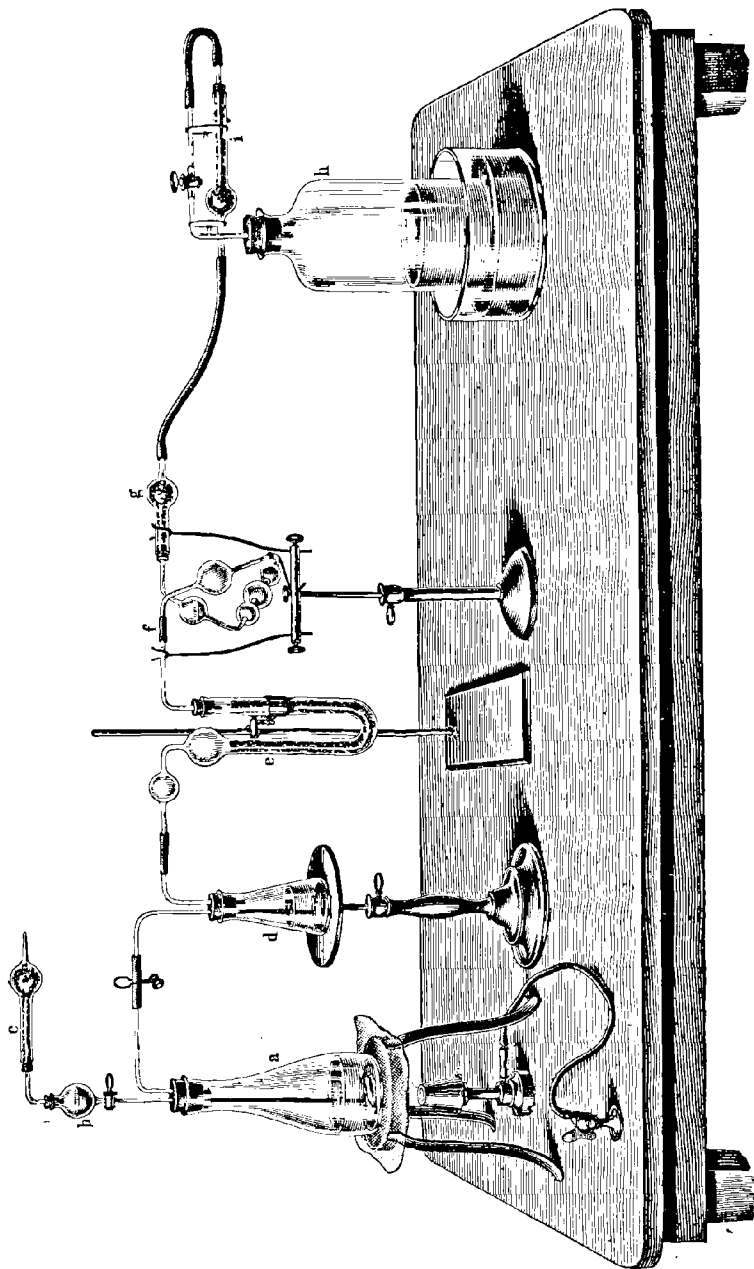


Fig. 82. Appareil pour le dosage du carbone dans le fer.

afin de rendre impossible tout retour de vapeur d'eau ou d'acide carbonique vers l'appareil à potasse. Pour remplir ce dernier, on dissout environ 15 gr.

d'hydroxyde de potassium dans 25 C. C. d'eau, on plonge l'extrémité du tube en rapport avec la plus grosse boule dans un petit vase contenant la solution, on aspire à l'autre extrémité, jusqu'à ce que les trois boules inférieures, placées en position horizontale, soient presque complètement remplies, et à l'aide d'un morceau de papier roulé on essuie avec soin en dedans et en dehors l'extrémité du

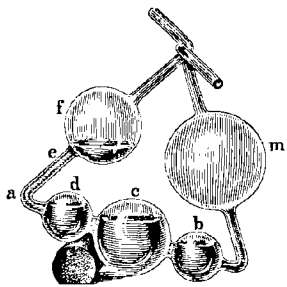


Fig. 85. Appareil à potasse.

tube qui a été plongée dans la dissolution. La figure 85 montre comment doit être rempli l'appareil et en même temps quelle position il faut lui donner pendant l'expérience, afin que l'air chargé d'acide carbonique, qui doit toujours pénétrer par la boule *m*, soit forcé dans son trajet à travers les différentes boules de traverser la lessive de potasse. Dans la boule du petit tube à chlorure de calcium *g*, on place un tampon de coton peu serré, qui pénètre un peu dans le tube étroit, puis par-dessus quelques morceaux de soude caustique, dans le tube des morceaux de chlorure de calcium, que l'on maintient à la partie antérieure au moyen

d'un tampon de coton peu serré, et enfin on unit le tube, à l'aide d'un bouchon sec, au tube qui surmonte la petite boule de l'appareil à potasse.

Pour faire l'expérience, on introduit d'abord dans le flacon *a* le petit entonnoir contenant le charbon lavé, on ferme ensuite le robinet de *b*, on ouvre avec précaution le robinet de l'aspirateur et l'on s'assure de cette façon si toutes les fermetures de l'appareil sont hermétiques, dans lequel cas on ne doit voir s'élever de bulles d'air ni en *d* ni en *f*, dès que, au bout de quelques secondes, l'équilibre aérostatique est établi. On enlève ensuite l'appareil à potasse avec le tube *g* pour les peser ensemble, puis on fait passer à travers l'appareil quelques litres d'air exempt d'acide carbonique, en réunissant le tube en caoutchouc de l'aspirateur au tube *e* et ouvrant le robinet de *b*, tout en maintenant *c* dans sa position sur l'entonnoir. On remet alors à sa place l'appareil à potasse pesé, mais sans le faire communiquer avec l'aspirateur, on enlève le tube *c* et dans le flacon *a* contenant le petit entonnoir avec le carbone on fait couler avec précaution, par l'entonnoir *b*, 10 C. C. d'une solution d'acide chromique préparée en dissolvant 30 gr. de l'acide du commerce dans 100 C. C. d'eau. On ferme le robinet de *b*, on verse dans l'entonnoir 50 C. C. d'acide sulfurique concentré, on fait d'abord couler une petite quantité de celui-ci dans la solution d'acide chromique en ouvrant le robinet avec précaution, on agite et on fait ensuite couler lentement le reste de l'acide sulfurique. On ferme alors le robinet de l'entonnoir *b* et l'on chauffe tout doucement le flacon *a*, après quoi, sous l'influence de l'action réciproque des acides chromique et sulfurique, le dégagement de l'oxygène et l'oxydation du carbone commencent. Naturellement, le robinet à pince entre *a* et *b* est ouvert pendant toutes ces opérations. En réglant convenablement la flamme, on cherche à diriger le dégagement gazeux de façon qu'il passe par le flacon *d* deux ou trois bulles par seconde. Lorsqu'enfin le dégagement gazeux a complètement cessé (ce qui ordinairement a lieu au bout d'une heure à une heure et demie), on chauffe le liquide pendant plusieurs minutes jusqu'à ébullition complète, on replace le

tube *c* sur *b*, on ferme le robinet à pince entre *a* et *b*, on retire aussitôt la

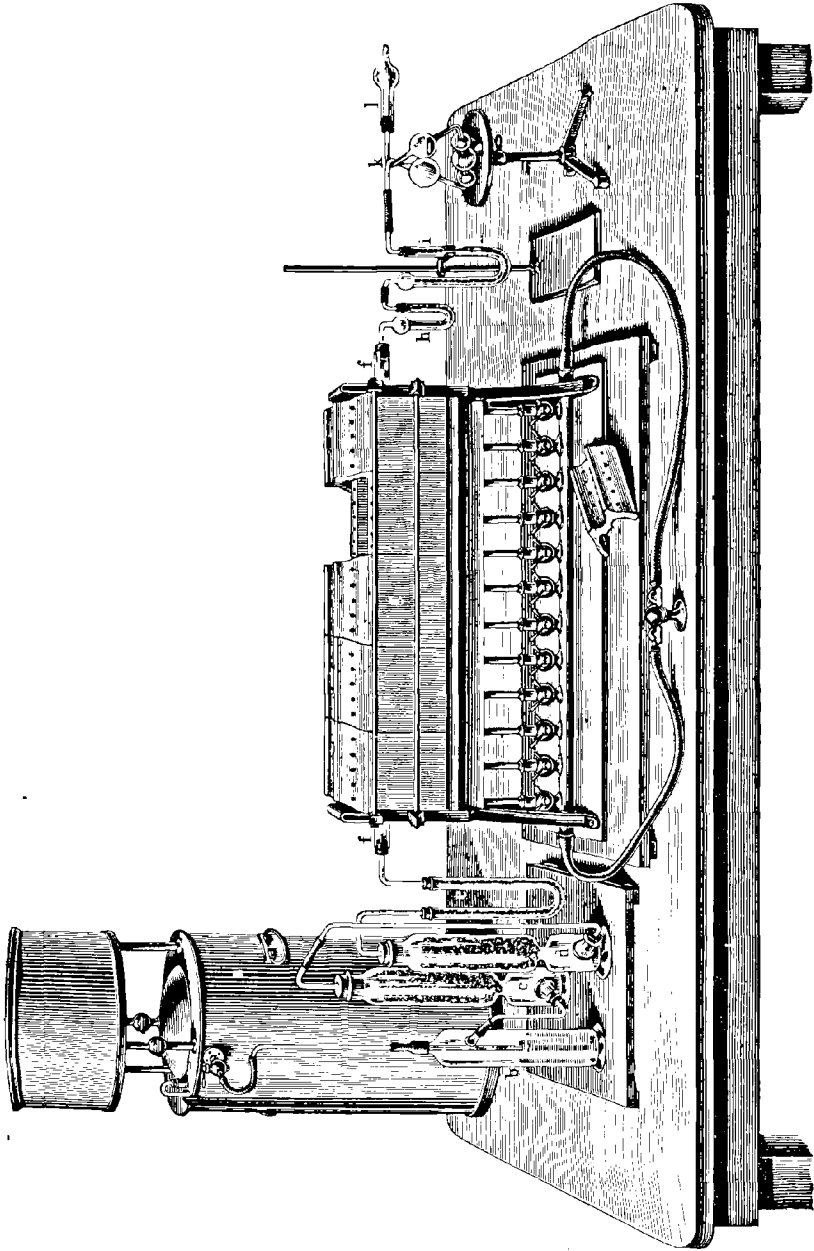


Fig. 84. Appareil pour le dosage du carbone dans le fer par combustion directe

flamme de dessous le ballon *a* et l'on ouvre le robinet de *b*. Par suite de la condensation immédiate des vapeurs enfermées dans le ballon *a*, celui-ci se remplit

peu à peu d'air, qui pénètre par *c*; pendant ce temps, on rétablit la communication de l'aspirateur avec *g* et, lorsque *a* est refroidi et qu'il ne pénètre plus d'air, on ouvre le robinet à pince ainsi que le robinet de l'aspirateur, de façon à faire passer encore environ 4 litres d'air à travers l'appareil. On enlève alors l'appareil à potasse et on le pèse. 100 parties d'acide carbonique contiennent 27,2727... parties de carbone (1 partie $\text{CO}^2 = \frac{5}{11}\text{C}$).

b. Combustion directe. — Cette méthode consiste à brûler le fer avec le carbone dans un courant d'oxygène et à recueillir l'acide carbonique dégagé dans l'appareil à potasse décrit précédemment. La figure 84 représente l'appareil nécessaire pour cela. On se sert d'un tube à combustion *f* en porcelaine ou en verre difficilement fusible, long d'environ 65 cm. et de 15 à 20 mm. de diamètre intérieur. Ce tube est fermé hermétiquement à ses deux extrémités au moyen de bouchons en liège ou en caoutchouc traversés par des tubes de verre; il est placé dans le fourneau à combustion *g* sur une gouttière en fer et ses deux extrémités dépassent le fourneau de quelques centimètres; au lieu du fourneau à gaz représenté dans la figure, on peut dans les laboratoires, où l'on n'a pas de gaz d'éclairage ou seulement en quantité insuffisante, se servir d'une boîte en tôle rectangulaire chauffée au charbon de bois (que l'on trouve dans le commerce sous le nom de fourneau à combustion de Liebig; fig. 85). Dans tous les cas, le chauffage



Fig. 85. Fourneau à combustion de Liebig.

doit être disposé de façon que le contenu du tube puisse être porté au rouge clair; c'est pourquoi il faut faire en sorte que dans les fourneaux chauffés au gaz les tubes amenant celui-ci

aient un diamètre assez large pour que dans tous les brûleurs il y ait une pression suffisante. Dans le tube à combustion on met d'abord du côté tourné vers l'appareil à potasse un tampon d'amiante calciné peu serré, que l'on pousse jusqu'à ce qu'il arrive à se trouver vers l'extrémité opposée du fourneau. On introduit ensuite une couche d'oxyde de cuivre calciné à gros grains¹, qui occupe environ les deux tiers de la longueur du tube en dedans du fourneau, puis on met un nouveau tampon d'amiante et enfin une nacelle en porcelaine ou en platine avec l'échantillon de fer très finement pulvérisé et étendu en une couche peu épaisse. Dans la figure 84, *a* est un gazomètre rempli d'oxygène, *b* un flacon laveur avec une lessive de potasse concentrée, *c* contient des morceaux de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré, *d* de l'hydroxyde de potassium en morceaux, *e* du chlorure de calcium; le petit tube *h* qui se trouve à la droite du fourneau renferme des perles de verre, qui sont humectées avec environ 20 gouttes de solution concentrée d'acide chromique (afin d'oxyder l'acide sulfureux qui peut se dégager); *i* est un tube à chlorure de calcium, *k* et *l* l'appareil à potasse avec son tube à chlorure de calcium disposés comme il a déjà été dit

¹ L'oxyde de cuivre du commerce contient presque toujours des acides qui se dégagent lorsqu'on le calcine; c'est pourquoi il faut préalablement le chauffer au rouge dans un tube au milieu d'un courant d'air, jusqu'à ce qu'un papier de tournesol humide ne soit plus rougi par le gaz dégagé.

à propos de la méthode précédente. Une fois l'appareil monté, on s'assure que tous les joints sont bien hermétiques; dans ce but, on ferme l'extrémité de *l* à l'aide d'un petit tube en caoutchouc dans lequel on a introduit un morceau de baguette de verre et l'on ouvre le robinet du gazomètre, après quoi, au bout de quelques secondes, tout dégagement de bulles gazeuses dans le flacon laveur *b* doit cesser spontanément; on enlève alors l'appareil à potasse pour le peser, puis on commence par remplir l'appareil avec de l'air exempt d'acide carbonique en ôtant le gazomètre à oxygène et mettant à sa place un gazomètre rempli d'air, ou bien en adaptant un aspirateur à l'autre extrémité de l'appareil. On remet ensuite en place l'appareil à potasse, on essaie de nouveau si les joints sont bien hermétiques, et maintenant on commence à porter peu à peu au rouge l'oxyde de cuivre en chauffant d'abord la partie du tube qui se trouve à droite dans la figure, et continuant ainsi jusqu'à la nacelle. Pendant ce temps, on fait passer lentement et sans interruption un courant d'air à travers l'appareil. Lorsque l'oxyde de cuivre est au rouge, on chauffe également à cette température la nacelle avec son contenu, et l'on augmente la vitesse du courant d'air de façon à faire passer dans le flacon laveur *b* deux bulles environ par seconde. Lorsque le fer a été chauffé pendant à peu près une demi-heure, on met en place le gazomètre à oxygène et maintenant, au lieu de l'air atmosphérique, on fait passer pendant deux heures environ un courant d'oxygène (lorsqu'on emploie trop tôt l'oxygène, le fer se prend en masse à sa surface et empêche la pénétration de l'oxygène). On déplace ensuite, au moyen d'un courant d'air, l'oxygène contenu dans l'appareil avec l'acide carbonique qui s'y trouve encore, on laisse refroidir lentement en éteignant peu à peu la flamme, on enlève l'appareil à potasse et on le pèse. Afin de savoir si l'oxydation est complète, on essaie le fer oxydé resté dans la nacelle en le traitant par l'acide chlorhydrique dans un verre à expériences (si la combustion est incomplète, il se dégage un gaz ayant l'odeur d'hydrogène carboné).

La plupart des autres méthodes de dosage du carbone reposent également sur la décomposition du fer par d'autres dissolvants et combustion du carbone restant, mais, parce que presque toujours il se dégage des traces d'hydrogène carboné, elles ne donnent pas, d'après les expériences de l'auteur, des résultats aussi exacts, ou bien elles sont plus compliquées que la décomposition par le chlorure de cuivre et d'ammonium. Telles sont : la décomposition par le courant galvanique dans l'acide chlorhydrique étendu, d'après *Weyl*¹, la décomposition par le gaz chlore sec et la volatilisation du perchlorure de fer par la chaleur², et la décomposition par le bichlorure de mercure d'après *Boussingault*³.

Graphite. — Dans l'acide chlorhydrique étendu, on dissout, en chauffant jusqu'à l'ébullition, 1 à 2 gr. de fonte grise, 2 à 3 gr. de fonte truitée, 4 à 5 gr. de fonte blanche ou d'acier; lorsque la solution est complète, on rassemble le résidu sur un filtre d'amiante, comme celui que l'on emploie pour le dosage du carbone total par le chlorure de cuivre et d'ammonium, on lave d'abord à l'eau bouil-

¹ FRÉSÉNIUS, *Analyse quantitative*, 4^e édition française, p. 865.

² BALLING, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, p. 275.

³ *Ibid.*, p. 276.

lante jusqu'à ce que le liquide filtré ne soit plus troublé par le nitrate d'argent, puis avec une solution étendue de potasse trois ou quatre fois ou si c'est nécessaire jusqu'à ce que le liquide filtré soit complètement incolore, ensuite avec de l'alcool jusqu'à ce que la lessive de potasse soit déplacée (essai sur une lame de platine), enfin plusieurs fois avec de l'éther. Maintenant on déplace l'éther avec de l'eau et l'on dose le graphite par oxydation dans l'appareil de *Mc Creath-Ullgren*, ou bien on dessèche jusqu'à volatilisation complète de l'éther et l'on brûle directement dans un courant d'oxygène.

Carbone combiné. — Lorsque le carbone total et le graphite ont été déterminés, la différence des deux résultats donne la teneur en carbone combiné.

Méthode colorimétrique. — La *méthode colorimétrique d'Eggertz*¹ permet de doser directement le carbone, ce qui convient surtout pour l'essai des fers pauvres en graphite, avec une teneur en carbone de 0,3 à 2 pour 100, par conséquent pour l'essai de l'acier.

Lorsque cette méthode est appliquée suivant les règles, elle donne de bons résultats; pour cette raison, et vu la simplicité des appareils qu'elle nécessite, elle convient particulièrement pour les usines à fer ou à acier, où des dosages de carbone sont fréquemment exécutés pour le contrôle de la fabrication par des personnes peu habituées aux opérations chimiques.

Le procédé repose sur le fait suivant : Lorsqu'on traite un fer carburé par l'acide azotique, en prenant certaines précautions, tout le carbone combiné est dissous et la solution présente une coloration, dont l'intensité est en raison directe de la quantité du carbone dissous, de sorte que si l'on a deux dissolutions dont les nuances sont identiques, les teneurs en carbone sont en raison directe des volumes de ces dissolutions. Pour effectuer un essai à l'aide de cette méthode, on a besoin des objets suivants : 1° Deux tubes à essais ordinaires d'environ 100 mm. de longueur et de 10 mm. de diamètre; 2° deux éprouvettes à pied d'environ 12 mm. de diamètre intérieur, hautes de 275 mm., graduées de bas en haut en dixièmes de centimètre cube et d'une capacité totale de 50 C. C.; il est important que le diamètre intérieur et l'épaisseur des parois de ces éprouvettes soient exactement les mêmes; 3° un acier, désigné dans les lignes suivantes sous le nom d'*acier normal*, dont la teneur en carbone combiné soit exactement connue; le plus convenable est un acier avec une teneur en carbone combiné de 0,9 à 1,1 pour 100 (dans un flacon bien bouché, on conserve pour l'usage une certaine quantité de limaille de cet acier). De l'acier normal ainsi que du fer à essayer on pèse exactement 0,1 gr.; on fait tomber chacun des deux échantillons dans l'un des deux tubes à essais, on marque ceux-ci avec une bande de papier ou d'une autre manière, afin d'éviter toute confusion, et dans chacun des tubes on verse quelques gouttes d'acide azotique exempt de chlore et à 1,2 de densité. Aussitôt que l'effervescence produite par l'acide est terminée, on ajoute encore de ce dernier goutte à goutte, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne produise plus d'effervescence, ce qui ordinairement a lieu après que l'on a employé un quart ou un demi-centimètre cube d'acide. Maintenant on place les deux tubes à l'abri des rayons solaires directs dans un creuset en porcelaine ou dans un

¹ EGGERTZ, *loc. cit.*, p. 93.

gobelet de verre de 70 à 80 mm. de hauteur, puis on remplit ces vases avec de l'eau, dans laquelle on plonge un thermomètre à côté du tube et que l'on maintient à une température d'environ 80°. Au bout de quelques instants, on verse encore peu à peu dans les deux tubes de petites quantités d'acide, et alors les flocons noirs en suspension dans le liquide se dissolvent peu à peu en produisant un dégagement de gaz. Plus l'acier est riche en carbone, plus il faut d'acide pour le dissoudre et, pour que l'essai réussisse, il est même important que la quantité d'acide réellement employée soit à peu près proportionnelle à la teneur en carbone, de sorte que pour les fers pauvres en carbone on n'emploiera pas plus d'acide qu'il n'est exactement nécessaire pour les dissoudre. Il faut ordinairement 2 à 3 heures pour que la dissolution soit achevée; les particules noirâtres qui peuvent encore rester flottantes dans le liquide ne sont autre chose que du graphite. On agite et, regardant la solution par transparence, on observe s'il se dégage encore des bulles de gaz. Si l'on ne remarque rien, ce qui indique que la dissolution est achevée, on refroidit les tubes en les plongeant dans de l'eau froide; on verse d'abord la solution de l'acier normal dans l'une des deux éprouvettes graduées, on lave bien le tube à l'aide de la fiole à jet et avec de l'eau distillée on étend le liquide à autant de centimètres cubes que l'acier normal contient de dixièmes pour 100 de carbone combiné; si, par exemple, l'acier normal renferme 1,1 pour 100 de carbone, on étendra à 11 C. C.; si sa teneur est de 1 pour 100, on étendra à 10 C. C.; si elle est de 0,9 pour 100, on étendra à 9 C. C.; etc. On renverse à plusieurs reprises l'éprouvette afin de mélanger uniformément le liquide, puis dans la deuxième éprouvette on verse la solution du fer à essayer contenue dans le deuxième tube à essais, on place les deux éprouvettes l'une à côté de l'autre sur une feuille de papier blanc, et avec de l'eau on étend avec précaution le deuxième échantillon, jusqu'à ce que les deux dissolutions offrent exactement la même intensité de coloration. Le fer soumis à l'essai contient alors autant de dixièmes pour 100 de carbone combiné que la solution renferme de centimètres cubes (si, par exemple, pour obtenir la même intensité de coloration, on a dû étendre la solution à 8,5 C. C. la teneur en carbone s'élève à 0,85 pour 100).

Lorsqu'on a affaire à une fonte blanche, dont la teneur en carbone est plus élevée, il faut prendre pour l'essai moitié moins de substance (0,05 gr.), et alors on double le nombre de centimètres cubes obtenus; mais comme 0,1 gr. de fer exige toujours pour sa dissolution 1,5 C. C. d'acide azotique, il en résulte qu'on ne peut pas doser moins de 0,15 pour 100 de carbone avec la solution normale préparée comme il a été dit précédemment. Au contraire ce dosage réussit, si l'on étend la solution normale au double ou au triple de son volume et si ultérieurement on divise par deux ou par trois les centimètres cubes de la solution soumise à l'essai. Cette dilution doit être effectuée avec tous les fers contenant moins de 0,5 pour 100 de carbone, parce qu'une teneur trop élevée en fer donne facilement à la solution une coloration verdâtre, qui rend le dosage difficile.

Il n'est pas convenable de conserver pour les essais ultérieurs la solution normale que l'on vient de préparer, parce que l'intensité de sa coloration se modifie promptement; de même, la préparation avec d'autres substances (caramel, extrait de café, etc.) d'une solution normale n'a

pas jusqu'à présent donné de résultats satisfaisants, parce que la couleur de ces matières s'altère aussi au bout d'un certain temps; il résulte de là que la méthode la meilleure consiste à dissoudre au moment de chaque essai un nouvel échantillon de l'acier normal analysé une fois pour toutes, ce qui du reste n'augmente pas beaucoup le travail.

Dosage du silicium. — On dissout dans de l'acide azotique à 1,2 de densité 1 à 2 gr. de fonte grise et 3 à 4 gr. de fonte blanche ou de fer malléable; on verse d'abord l'acide (12 à 15 C. C. pour 1 gr. de fer) dans un grand gobelet de verre ou un ballon, puis dans le vase tenu incliné et en agitant on introduit par petites portions l'échantillon de fer pulvérisé et on n'ajoute pas de nouvelles quantités de fer avant la cessation du dégagement gazeux, qui se produit promptement et est souvent très tumultueux. Si le liquide s'échauffe très fortement, il est convenable de placer le vase dans une capsule avec de l'eau. Lorsque la solution est achevée, on évapore à sec au bain-marie ou au bain de sable. — Si le fer contient de grandes quantités de carbone combiné (fonte blanche) et si la solution doit aussi servir pour d'autres dosages (par exemple, du manganèse ou du phosphore), il peut être convenable, afin d'éliminer le carbone, sans que cependant cela soit absolument indispensable, de chauffer le résidu au rouge sombre dans un creuset de porcelaine (qui dans ce cas a été employé pour l'évaporation). Dans les deux cas, au résidu refroidi contenu dans la capsule ou le creuset on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré (environ 6 C. C. pour 1 gr. de fer dissous); si la solution doit être employée pour le dosage du phosphore, on se sert d'acide azotique; si le résidu a été chauffé au rouge, on prend une quantité double d'acide ou pour le dosage du phosphore 6 C. C. d'acide chlorhydrique et 4 C. C. d'acide azotique, et on en élimine ensuite la majeure partie par évaporation. Lorsqu'en chauffant doucement tout l'oxyde de fer s'est dissous, on étend avec un égal volume d'eau, on chauffe encore pendant quelque temps au bain-marie, on filtre sur un filtre pas trop grand et on lave avec de l'eau froide. On met de côté le liquide filtré, s'il doit servir pour d'autres essais, on dessèche le filtre et ensuite avec son contenu on le chauffe au rouge dans un creuset de platine, jusqu'à ce que le charbon soit brûlé aussi complètement que possible. Dans le creuset on mélange le résidu avec cinq fois son poids de carbonate de potassium et de sodium, en ajoutant un peu d'acide azotique, on chauffe doucement, puis fortement jusqu'à ce que tout dégagement gazeux ait cessé, on laisse refroidir, on ramollit dans l'eau la masse fondue, on évapore à siccité, après avoir ajouté dans le gobelet de verre de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide forte, on humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique concentré, on le dissout dans l'eau et on filtre pour séparer l'acide silicique. Ordinairement le liquide filtré contient encore du fer et du manganèse, et, si ces métaux doivent être dosés, on le réunit à la liqueur précédemment obtenue; mais, si cette dernière doit servir pour le dosage du phosphore, il est préférable de ne pas l'étendre en y ajoutant le dernier liquide filtré; il vaut mieux, si l'on suppose que ce dernier renferme encore des traces d'acide phosphorique, précipiter cet acide sous forme de phosphate de fer, en ajoutant de l'ammoniaque au liquide filtré contenant de l'oxyde de fer (mêlé si c'est utile avec une goutte de perchlorure de fer), dissoudre le précipité dans quelques gouttes d'acide azotique et l'ajouter ensuite à l'autre solut'on.

L'acide silicique obtenu est calciné et pesé suivant la méthode ordinaire; il contient 46,73 pour 100 Si.

Méthode de M. Th. Brown. — Cette méthode mérite d'être recommandée surtout lorsque d'autres corps que le silicium ne doivent pas être dosés. On pèse 1 gr. du fer à essayer, que l'on traite par 25 C. C. d'acide azotique à 1,2 de densité, en chauffant jusqu'à dissolution complète de tout ce qui peut entrer en solution, on ajoute ensuite 35 à 40 C. C. d'acide sulfurique étendu (1 : 4), et l'on chauffe la dissolution au bain-marie ou au bain de sable, jusqu'à ce que l'acide azotique soit volatilisé. On laisse refroidir, on ajoute avec précaution 40 à 50 C. C. d'eau, on chauffe jusqu'à dissolution complète du sel de fer-blanc et l'on filtre le liquide bouillant. On lave le résidu d'abord avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce que le liquide filtré ne présente plus la réaction du peroxyde de fer, puis quatre fois avec de l'acide chlorhydrique bouillant à 1,12 de densité, et enfin de nouveau à l'eau bouillante, afin d'éliminer complètement l'acide chlorhydrique. On dessèche et on calcine dans un creuset de platine incliné, jusqu'à ce que le résidu d'acide silicique soit devenu d'un blanc pur (cette opération exige ordinairement deux ou trois heures, lorsqu'on a affaire à une fonte riche en graphite).

Quelques sortes de fers, principalement le fer puddlé et le fer affiné au charbon de bois, contiennent de la scorie mélangée mécaniquement, et pour cette raison, en dosant le silicium comme il vient d'être dit, on obtient des résultats trop élevés, à cause de l'acide silicique contenu dans la scorie. Moins le fer a été travaillé, raffiné, plus il renferme de scorie; mais l'erreur provenant de ce fait ne sera jamais assez considérable pour mériter d'être prise en considération dans la détermination de la valeur des fers. Cependant, pour effectuer un dosage séparé dans des cas exceptionnels, *Eggertz*¹ traite dans un gobelet de verre le fer à essayer réduit en poudre fine par quinze fois son poids d'iode et autant d'eau, en maintenant le vase dans de l'eau glacée jusqu'à la décomposition du fer; il étend avec de l'eau, filtre et lave le résidu dans le vase avec de l'acide chlorhydrique très étendu, puis sur le filtre avec de l'eau; à l'aide de la fiole à jet il le fait ensuite tomber du filtre dans un creuset de platine; il ajoute une solution concentrée de carbonate de sodium; il chauffe pendant une heure au bain-marie bouillant, il verse la solution claire sur un filtre et il fait ensuite bouillir de nouveau le résidu pendant une heure avec de la solution de carbonate de sodium étendue (1 cent. cube de la solution concentrée avec 2 cent. cubes d'eau); tout l'acide silicique provenant du silicium contenu dans le fer est ainsi dissous et dosé comme à l'ordinaire. La scorie reste dans le résidu avec le carbone; on peut, après combustion de ce dernier, la désagréger et l'analyser. Cependant, d'après les observations de l'auteur, on ne parvient pas toujours à décomposer le fer ou le manganèse siliceux autrement que par fusion avec du carbonate de sodium et du salpêtre; dans ce cas, le dosage de la scorie d'après la méthode d'*Eggertz* donne par conséquent des résultats trop élevés, et celui du silicium des résultats trop bas.

Dosage du phosphore. — Il est convenable d'effectuer ce dosage en même temps que celui de silicium; dans ce but, on emploie 1 à 4 gr. de fer et l'on prépare la dissolution exactement comme il a été dit pour le dosage du silicium. Le liquide provenant de la filtration de l'acide silicique est, avec l'eau de lavage, concentré par évaporation, de façon que 1 gr. de fer dissous soit contenu dans 20 C.C. au plus de liquide, puis l'acide phosphorique est dosé soit par le molybdate de potassium d'après *Korschelt* (page 203), soit par le molybdate d'ammonium d'après

¹ *Loc. cit.*, p. 105.

Sonnenschein (page 201), ou à l'aide du molybdate d'ammonium par pesée directe d'après *Finkener* (page 202). La méthode de *Korschelt* est applicable aux fers qui ne contiennent pas moins de 0,05 et pas plus de 1,75 pour 100 de phosphore, si un dosage approximatif est suffisant; mais il convient avec cette méthode de ne pas employer pour l'essai plus de 1 gr. de fer, de sorte que si, par suite d'une faible teneur en silicium, il semblait utile de dissoudre une plus grande quantité de fer, il faudrait mesurer avec une pipette une partie aliquote de la solution totale portée à un volume déterminé et s'en servir pour le dosage du phosphore; la méthode de *Sonnenschein* est la plus convenable lorsque la teneur en phosphore est élevée; au contraire, celle de *Finkener* doit, pour les raisons exposées précédemment, être préférée pour les teneurs peu élevées.

[*Dosage du phosphore dans les aciers d'après Pattinson et Stead*¹. — Si l'acier soumis à l'essai contient plus de 0,5 p. 100 de phosphore, on en pèse 1 gr.; s'il en renferme moins de 0,5 p. 100, on prend 2 gr. du métal. Pour des aciers contenant entre 0,5 et 0,09 p. 100, on pèse donc plusieurs fois 2 gr., que l'on place dans des capsules de 200 C. C. de capacité et que l'on traite par 7 C. C. d'acide azotique à 1,42 de densité et 14 C. C. d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe au bain de sable, en couvrant les capsules, jusqu'à dissolution complète; on lave les couvercles dans les capsules, on évapore à siccité et on chauffe jusqu'à expulsion complète des vapeurs d'acide chlorhydrique. On laisse refroidir, puis on ajoute de nouveau 15 C. C. d'acide chlorhydrique concentré, on chauffe jusqu'à dissolution complète et on évapore la plus grande partie de l'acide, mais en ayant soin de ne pas pousser l'évaporation jusqu'au point où l'oxyde de fer est précipité; on ajoute alors environ 15 C. C. d'eau, on filtre pour séparer la silice et on lave les filtres avec aussi peu d'eau que possible. Le lavage terminé, on neutralise par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique que contient encore la solution, jusqu'à ce que le fer commence à se précipiter. On ajoute ensuite 5 C. C. d'ammoniaque et une quantité d'acide azotique exactement suffisante pour redissoudre le précipité d'oxyde de fer formé. On traite alors la solution bouillante (réduite, si c'est nécessaire, à 70 C. C. par évaporation) par 10 C. C. (ou plus) de molybdate d'ammonium, on agite bien et on laisse reposer sur une tôle chauffée, pour permettre la formation du précipité; on filtre, on lave le précipité cinq fois avec de l'eau acidulée (1 partie d'acide azotique pour 50 d'eau), puis les capsules avec la même eau. On déplie ensuite les filtres, on les dépose sur une plaque de porcelaine et on les dessèche à l'étuve à 120°. La dessiccation achevée, on détache le précipité du filtre et on le pèse. Le poids trouvé, multiplié par 0,815 (ou par 1,65 quand on a employé 1 gr. de substance), donne la teneur en phosphore. A l'aide de cette méthode, on obtient des dosages rapides et suffisamment exacts, qui permettent de contrôler la fabrication jour par jour, ce qui devient de plus en plus nécessaire dans les aciéries, depuis l'introduction du procédé de déphosphoration au convertisseur basique de *Thomas et Gilchrist*.

E. H. Cook a modifié la méthode précédente de façon à obtenir des résultats plus rapides. On humecte avec de l'eau chaude 2 gr. de l'acier à essayer, puis on

¹ *Bulletin de la Société chimique*, 20 novembre 1882.

les dissout dans 7,5 C. C. d'acide azotique et 15 C. C. d'acide chlorhydrique, on fait bouillir jusqu'à solution limpide, on ajoute de l'eau, on porte de nouveau à l'ébullition, on neutralise par l'ammoniaque, dont on ajoute ensuite 5 C. C. en excès; on fait bouillir la solution, on neutralise exactement par l'acide azotique, on ajoute 5 C. C. en excès, puis 10 C. C. de solution molybdique (50 gr. de molybdate d'ammonium dissous dans 500 C. C. d'eau). On agite bien, on laisse reposer dans la capsule placée sur une tôle chaude pendant dix minutes, et quand la liqueur surnageante est devenue claire, on filtre, on lave trois fois à l'eau (contenant $\frac{1}{50}$ d'acide azotique), on dessèche le filtre, on détache le précipité et on pèse le phosphomolybdate. Le procédé est d'une application facile et les résultats sont obtenus en une heure. Quand le phosphore est en faible quantité, il est préférable de se débarrasser du fer avant de procéder à la précipitation du phosphore, parce qu'un grand excès de sel de fer tend à empêcher la séparation du phosphore.

Au lieu de peser le précipité de phosphomolybdate, *Eggertz* propose d'en mesurer le volume dans un tube gradué muni d'un entonnoir, et après avoir eu soin de le comprimer. Le tube employé à cet effet a 1 mm. de diamètre intérieur et est parfaitement calibré; dans la partie inférieure on introduit un petit tampon de coton et par-dessus un peu de papier à filtrer. Après avoir détaché le phosphomolybdate des parois de la capsule, on laisse reposer, on décante la liqueur claire à l'aide d'un siphon, et on jette dans l'entonnoir le reste de la liqueur et le précipité (1 à 2 C. C. environ). L'entonnoir doit être parfaitement sec. Si quelques bulles d'air sont restées adhérentes au tube, il faut les faire disparaître avec un fil de platine. On lave la capsule avec un peu de la liqueur provenant de la première décantation et on ajoute quelques gouttes d'alcool pour prévenir la précipitation pendant le lavage de l'entonnoir. Lorsque la quantité du phosphomolybdate est considérable, on pousse le précipité dans le tube avec un fil de platine et on le comprime ensuite avec un petit cylindre en gutta-percha coupé net aux deux bouts, ayant environ 4 mm. de long et le diamètre exact du tube; l'extrémité inférieure du tube mesureur est placée sur une main de papier à filtrer, qui absorbe le liquide résultant de la compression du précipité. Lorsque la pression a été assez forte, le cylindre de phosphomolybdate peut être poussé en dehors sans se briser ni même se courber; si la quantité du précipité est très considérable, il faut le presser par les deux extrémités, en ayant soin de mettre un peu de papier à filtrer, au-dessous comme au-dessus du tampon de coton. Si après la première compression il reste encore du liquide mélangé au précipité, il faut renouveler la compression. Mais si le précipité occupe dans le tube un volume correspondant à plus de 5 cm., il est à peu près impossible de le comprimer suffisamment, et alors les résultats obtenus sont inexacts; plus la quantité de phosphore sera grande, plus on devra augmenter le diamètre des tubes mesureurs.

On mesure le volume du précipité à l'aide d'une échelle graduée indiquant les 0,01 de phosphore, et si la teneur en phosphore est supérieure à 1,10 p. 100, il faut opérer sur moins de 1 gr. de matière. Les tubes sont gradués à l'aide de mercure, afin d'éviter les erreurs pouvant provenir du défaut de calibre.

Pour les faibles teneurs en phosphore la méthode par mesure du volume est, suivant *Eggertz*, plus exacte que la méthode par pesées. Toutefois, on ne peut s'attendre avec une pareille méthode, dont l'application est toujours délicate, à obtenir des résultats d'une rigueur mathématique; mais ceux qu'elle fournit sont toujours très près de la vérité et dans tous les cas comparatifs. La plus grande difficulté est de toujours obtenir un degré de compression identique.

*Méthode de E. Agthe*¹. — Suivant la richesse présumée de la substance essayée (fer ou acier), on en dissout de 1 à 5 gr. dans 50 C. C. d'acide azotique, on évapore à siccité et l'on chauffe assez fortement, puis on évapore une seconde fois

¹ *Moniteur scientifique*, 1882, p. 536.

avec de l'acide chlorhydrique, afin d'expulser tout l'acide azotique. On traite le résidu par l'acide chlorhydrique concentré, on le reprend par l'eau, puis on filtre pour séparer la silice non dissoute. On évapore de nouveau la liqueur dans une capsule de porcelaine à feu nu, tant que le perchlorure de fer déposé sur les parois se redissout lorsqu'on incline la capsule, puis on continue au bain-marie jusqu'à ce qu'un dépôt commence à se former. Après refroidissement, on ajoute 55 C. C. d'ammoniaque à 0,96 de densité et on agite jusqu'à ce qu'on obtienne une bouillie homogène. On ajoute 75 C. C. d'acide azotique, de densité 1,12 à 1,20, et on chauffe au bain-marie. Lorsque tout est dissous, on décante la liqueur dans un vase à précipité et on y verse 50 à 100 C. C. de solution molybdique¹. On maintient la liqueur à une température comprise entre 50 et 80° et ayant soin d'agiter fréquemment. Au bout de quatre heures on laisse refroidir, on filtre et on lave avec de la solution molybdique étendue. On dissout le précipité dans aussi peu d'ammoniaque que possible, on neutralise la solution ammoniacale par l'acide chlorhydrique, jusqu'au moment où le précipité produit par cet acide ne se redissout plus que très lentement, enfin on ajoute après refroidissement 15 à 25 C. C. de mixture de magnésic². On agite fréquemment, on filtre au bout de six heures, on lave à l'eau ammoniacale, on calcine et on pèse le résidu de pyrophosphate de magnésium qui contient 27,95 p. 100 de phosphore. Il est convenable de s'assurer si la liqueur mère de phosphomolybdate d'ammonium ne précipite plus au bout de quatre heures, lorsqu'on l'additionne d'ammoniaque légèrement chauffée. Si elle précipite encore, il faut neutraliser par l'ammoniaque, ajouter de la liqueur molybdique et réunir le précipité à celui déjà obtenu.]

Dosage du soufre. — Nous décrirons dans les lignes suivantes trois méthodes pour le dosage de ce corps. La plus simple, celle d'*Eggertz*, est d'autant moins convenable que la teneur en soufre du fer à analyser est plus grande. Mais très peu de fers contiennent plus de 0,05 à 0,06 pour 100 de soufre; pour le fer malléable, une teneur de 0,04 pour 100 est, comme on le sait, la limite au delà de laquelle le métal ne peut plus être employé. Cette limite peut être déterminée avec certitude par la méthode d'*Eggertz*, et d'ailleurs dans la pratique ordinaire il n'importe pas de déterminer exactement la teneur en soufre à un millième près; on se contente le plus souvent de rechercher si celle-ci ne dépasse pas une certaine limite. La méthode d'*Eggertz*, à cause de sa simplicité et de sa rapidité (l'essai, y compris la pesée, exige en tout à peine plus de 20 minutes), est tout à fait convenable pour cela et elle mérite toute l'attention du praticien; on peut aussi la recommander comme essai préliminaire avant un dosage plus exact, afin d'employer pour ce dernier une quantité de matière plus ou moins grande suivant la teneur en soufre trouvée. La *méthode par le brome* donne des résultats très exacts, mais elle exige l'installation d'un grand appareil, et pour cette raison elle est

¹ [Pour préparer cette liqueur, on dissout 115 gr. d'acide molybdique dans 460 gr. d'ammoniaque à 0,96 de densité, on ajoute 1 litre d'eau, on verse le tout dans 1 litre d'acide azotique à 1,2 de densité et on filtre après un jour de repos.]

² [La mixture de magnésic employée par *Agthe* est préparée de la manière suivante : Chlorure de magnésium 101,5 gr., chlorure d'ammonium 200 gr., ammoniaque à 0,96 de densité 400 gr. et eau 100 gr.]

surtout convenable pour les recherches scientifiques; le troisième procédé, *méthode par le perchlorure de fer*, convient spécialement pour des recherches exactes dans les petits laboratoires, où l'on évite volontiers l'installation d'un appareil, mais elle exige plus de temps que la méthode par le brome et donne facilement des résultats un peu trop élevés, parce que dans cette méthode l'acide sulfurique formé doit être précipité en solution fortement alcaline, ce qui, comme on le sait, entraîne facilement la précipitation d'une certaine quantité d'alcalis.

a. *Méthode d'Eggertz*¹. — Elle repose sur la coloration que prend une lame d'argent par l'action de l'hydrogène sulfuré résultant de la décomposition de sulfure de fer. Pour effectuer un essai avec cette méthode, on a besoin des objets suivants :

1° Une lame d'argent longue de 15 mm., large de 6 mm., épaisse de 1 mm., et composée d'un alliage de 75 parties d'argent avec 25 parties de cuivre (l'argent pur donne au contact de l'hydrogène sulfuré des colorations moins nettes et est pour cette raison moins convenable); cette lame doit en outre être munie sur le bord d'un de ses petits côtés d'un petit trou, afin de pouvoir la suspendre verticalement à l'aide d'un fil métallique. Les thalers de l'Allemagne du Nord frappés avant 1857, dont un grand nombre sont encore en circulation, offrent la composition précédente et peuvent être laminés sans difficulté. Cependant il est indispensable que le mélange des métaux dans l'alliage soit tout à fait uniforme, ce qui n'a pas toujours lieu avec les monnaies. Pour s'assurer qu'il en est ainsi, on expose un fragment de la lame dans une atmosphère chargée d'hydrogène sulfuré ou on la promène au-dessus du goulot ouvert d'un flacon duquel se dégage de l'hydrogène sulfuré. Si le mélange n'est pas uniforme, la réaction se manifeste avec plus d'intensité dans les parties plus riches en cuivre, tandis qu'elle est moins intense dans les parties plus riches en argent, ce qui rend très difficile une évaluation quantitative. Avant de s'en servir il faut fourbir la lame avec le plus grand soin, en évitant de la toucher avec les doigts ou de la mettre en contact avec un corps gras. On se sert dans ce but d'un cuir à rasoir recouvert d'un cuir mou et saupoudré de sable de grès fin, sur lequel on passe à plusieurs reprises la lame saisie par l'intermédiaire d'un morceau de papier ou d'une pince convenablement disposée, en continuant ainsi jusqu'à ce que le métal soit parfaitement brillant; avec un morceau de papier à filtrer on enlève ensuite le sable resté adhérent à la lame.

2° Un fil d'argent fin ou de platine d'environ 1/2 mm. de diamètre, de 40 mm. de longueur et recourbé en S, destiné à suspendre la lame d'argent.

3° Un flacon en verre de forme cylindrique muni d'un col court un peu rétréci, d'un diamètre intérieur de 23 mm. environ, et ayant jusqu'au col une hauteur de 120 mm., le diamètre intérieur de ce dernier étant de 15 mm. Il est fermé avec un bouchon s'adaptant bien et pourvu inférieurement dans son milieu d'un petit anneau en argent ou en platine destiné à recevoir le fil qui sert à suspendre la lame.

4° De l'acide sulfurique à 1,25 de densité. On obtient un pareil acide en mé-

¹ *Loc. cit.*, p. 79.

langeant 27 C. C. d'acide sulfurique anglais avec 100 C. C. d'eau et on le conserve pour l'usage dans un flacon bien bouché.

Du fer à essayer, réduit en poudre fine, on pèse 0,1 gr. que l'on fait tomber au fond du flacon, on ajoute 1,05 gr. ou 1,5 C. C. de l'acide sulfurique précédent et maintenant on ferme rapidement le flacon avec le bouchon auquel on a suspendu d'avance la lame d'argent, de façon que celle-ci tombe bien au milieu du flacon et que son bord supérieur se trouve à 8 ou 10 mm. au-dessous du bouchon. On agite avec précaution et pendant 15 minutes on laisse agir sur la lame, à la température ordinaire de l'appartement, le gaz qui se dégage; on la retire ensuite et l'on examine sa coloration. Si la lame reste inaltérée, le fer est exempt de soufre; s'il n'en est pas ainsi :

Une coloration	jaune claire (plus claire que le laiton)	correspond	à	0,01	pour 100 S.
—	jaune laiton	—	à	0,02	— —
—	jaune d'or	—	à	0,03	— —
—	brun tombac	—	à	0,04	— —
—	brun tombac tirant légèrement sur le bleu	—	à	0,05	— —
—	brun tombac tirant fortement sur le bleu	—	à	0,06	— —
—	brun tombac avec autant de bleu que de brun	—	à	0,08	— —
—	bleu ressort de montre avec brun bien évident	—	à	0,10	— —
—	bleu ressort de montre avec une trace de brun	—	à	0,15	— —
—	bleu ressort de montre sans brun	—	à	0,20	— —
—	gris de plomb	—	à plus de	0,20	— —

Les teneurs en soufre jusqu'à 0,04 pour 100 sont nettement caractérisées de cette manière; les teneurs plus élevées sont plus difficiles à déterminer. On peut obtenir une échelle exacte des colorations en promenant, pendant le temps nécessaire pour produire chaque couleur, au-dessus du goulot d'un flacon contenant du sulfure d'ammonium, un certain nombre de lames d'argent et conservant ensuite celles-ci dans un flacon hermétiquement fermé.

b. Méthode par le brome (d'après Johnston, Classen, etc.). — Suivant la teneur en soufre indiquée par la méthode d'Eggertz, on prend 5 à 10 gr. du métal, que l'on introduit dans le ballon A de l'appareil représenté par la figure 86 (ce ballon a environ $\frac{3}{4}$ de litre de capacité). B est un appareil à hydrogène ou à acide carbonique, a un flacon laveur contenant une solution de bichlorure de mercure pour la purification de l'hydrogène sulfuré; C un tube de verre d'environ 600 millimètres de long, de 20 millimètres de diamètre, rétréci inférieurement et muni d'une branche latérale, et de deux robinets de verre, dont l'un, celui qui se trouve sur la branche latérale, doit être adapté un peu au-dessus du plan horizontal passant par le point où le tube C commence à se rétrécir. Le tube C est rempli avec de grosses perles de verre. Dans l'entonnoir à robinet b se trouve une solution de brome dans l'acide chlorhydrique; d est un tube abducteur pour le gaz qui se dégage; afin de ne pas être gêné par les vapeurs de brome, il est

convenable de recourber ce tube par en bas et de le faire plonger dans un petit verre couvert, contenant une lessive de potasse. Sur le fer contenu dans le ballon A on verse une petite quantité d'eau bouillie, puis, ouvrant le robinet *f* et fermant celui de la branche latérale du tube C, on essaie si l'appareil ferme bien, et, afin de déplacer complètement l'air, on fait d'abord passer à travers tout l'appareil, pendant longtemps, le gaz produit en B. On fait ensuite tomber goutte à goutte, de l'entonnoir à robinet *b* dans le tube C (le robinet *g* étant fermé), une quantité de solution de brome suffisante pour imbiber complètement les perles de verre, puis avec de l'acide chlorhydrique à 1,12 de densité, on remplit l'entonnoir à robinet *c* et on en fait couler lentement une certaine quantité (5 à 10 C.C.) dans le ballon A. La dissolution du fer commence immédiatement et le gaz qui

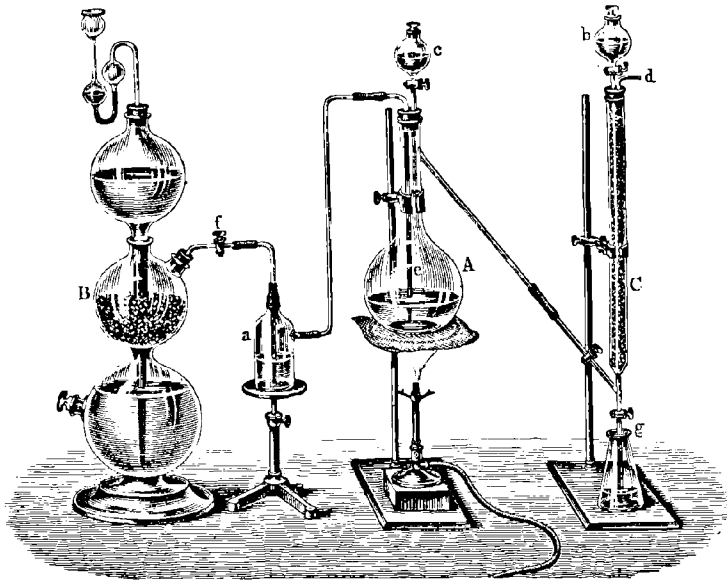


Fig. 86. Appareil pour le dosage du soufre dans le fer.

en résulte se dégage en traversant le tube C. Le soufre contenu dans le fer se volatilise d'abord sous forme d'hydrogène sulfuré, puis il est oxydé et transformé en acide sulfurique par la solution de brome du tube C, où il est retenu sous cette forme. Pendant ce temps on peut, en fermant le robinet *f*, interrompre le passage du gaz se dégageant de B à travers l'appareil. Lorsque le dégagement gazeux diminue en A, on fait couler une nouvelle quantité d'acide de l'entonnoir *c* et, lorsque l'acide ne donne plus lieu à un vif dégagement, on chauffe peu à peu à l'ébullition. Quand la solution de brome du tube C est décolorée, on la fait écouler dans le vase placé au-dessous en ouvrant le robinet *g* et l'on fait arriver une nouvelle quantité de la solution renfermée dans l'entonnoir *b*. Lorsque enfin tout dégagement gazeux a complètement cessé en A (ce qui indique que la dissolution du fer est achevée), on fait de nouveau passer pendant quelque temps le gaz de B

à travers l'appareil; on fait écouler toute la solution de brome contenue en *c* dans le vase sous-jacent, on lave bien les perles avec de l'eau distillée, on évapore la solution au bain-marie, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que l'acide sulfurique, on étend avec un peu d'eau, on filtre pour séparer la substance charbonneuse produite aux dépens de l'hydrogène carboné et laissée par le brome en se volatilissant, et dans le liquide filtré on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. La solution de protochlorure de fer contenue en *A* peut servir pour le dosage du manganèse, etc.

Comme dans la méthode décrite on obtient l'acide sulfurique dans une dissolution complètement exempte de bases ou de sels, qui peuvent nuire facilement, comme on le sait, à l'exactitude du dosage, on doit à tous les oxydants proposés dans le même but pour cet appareil (par exemple la solution de caméléon) accorder sans hésiter la préférence à la solution de brome. Au lieu du tube *C*, on peut aussi, au besoin, se servir d'un autre appareil à absorption rempli de solution de brome (par exemple l'appareil de *Varrentrapp* pour le dosage de l'azote); cependant le premier, à cause de sa grande surface de contact, doit être préféré.

c. Méthode par le perchlorure de fer (d'après Gintl). — Comme dans la méthode précédente, on prend 5 à 10 gr. de fer et à la température ordinaire de l'appartement, on les traite par 20 à 25 fois leur poids de perchlorure de fer du commerce dissous dans l'eau, jusqu'à décomposition complète, ce qui ordinairement exige $\frac{1}{2}$ heure à 1 heure. Le fer entre en dissolution sous forme de protochlorure, le sulfure, le phosphore de fer, le carbone, etc., restent non dissous. On filtre sur un petit filtre, on lave à l'eau froide, on dessèche à une douce chaleur; dans un creuset de platine, on mélange le résidu séparé aussi complètement que possible du filtre ainsi que les cendres de ce dernier avec un poids égal de salpêtre et cinq parties de carbonate de potassium et de sodium, on fond jusqu'à cessation de tout dégagement gazeux, on dissout la masse fondue dans l'eau, on filtre pour séparer l'oxyde de fer, etc., on acidifie avec de l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité pour séparer la silice, on humecte le résidu avec un peu d'acide chlorhydrique, on le dissout dans l'eau et, après que la silice est séparée, on précipite l'acide sulfurique de la dissolution chaude par le chlorure de baryum (voy. page 204).

Cette méthode est aussi applicable au dosage du phosphore, parce que le phosphore du fer se trouve en dissolution sous forme d'acide phosphorique à côté de l'acide sulfurique; mais elle ne convient pas pour le dosage du silicium, parce que la totalité de ce corps ne reste pas dans le résidu. De même, le dosage du carbone donne de moins bons résultats, avec cette méthode, qu'avec le procédé par le chlorure de cuivre et d'ammonium décrit précédemment.

Dosage du manganèse, du cuivre, du cobalt, du nickel et de l'arsenic. — On peut se servir dans ce but soit de la solution obtenue lors du dosage du silicium, si elle ne doit pas être employée pour le dosage du phosphore, soit de la solution de protochlorure de fer, qui reste dans le ballon lorsqu'on a dosé le soufre au moyen de la méthode par le brome. Dans ce dernier cas, on filtre, on lave le résidu, on le dessèche, on le calcine, on le fond avec du carbonate de sodium et du salpêtre, on sépare l'acide silicique comme à l'ordinaire et au premier liquide filtré on ajoute celui qui provient de la séparation de la silice, lequel renferme ordinairement du manganèse. Par ébullition avec de l'acide azotique on

transforme ensuite tout le protochlorure de fer en perchlorure, on essaie avec du ferri-cyanure de potassium si la transformation est achevée, on étend, si toute la solution ne doit pas être employée pour le dosage, à un volume déterminé et on en mesure une certaine portion en rapport avec la quantité de fer prise pour l'essai. On peut prendre pour ce dernier 5 gr. de fer malléable, 1 à 2 gr. de fonte grise et de fonte blanche ordinaire, 0,7 gr. à 1 gr. de fonte truitée et 0,3 gr. à 0,5 gr. de ferro-manganèse. Maintenant on sépare le fer des autres métaux par la méthode à l'acétate (page 188) ou par la méthode au carbonate d'ammonium (page 191); cette dernière doit toujours être préférée, lorsque le cuivre doit être dosé ou que le manganèse doit être déterminé très exactement, seulement dans ce cas, il ne faut pas négliger d'ajouter à la solution une quantité de chlorure d'ammonium proportionnelle à la quantité du manganèse présent. Dans la méthode à l'acétate, on précipite le manganèse par le brome comme il a été dit précédemment; dans celle par le carbonate d'ammonium, le fer ayant été complètement précipité, on sépare d'abord le cuivre présent (reconnaissable à la coloration bleuâtre de la dissolution au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré, dirigé dans la solution chlorhydrique faiblement acidifiée) et on le pèse sous forme de sulfure de cuivre, puis on précipite le manganèse par le sulfure d'ammonium après neutralisation de la solution avec de l'ammoniaque (voy. page 191)¹. Le cobalt et le nickel qui, s'ils sont présents, sont précipités avec le manganèse, peuvent être séparés de ce dernier, comme il a été dit page 197, après quoi le manganèse est de nouveau précipité sous forme de sulfure. Si le fer contient de l'arsenic, celui-ci se trouve dans le précipité d'oxyde de fer et il peut être dosé d'après le procédé décrit page 194. Pour le dosage du fer, qu'il est quelquefois convenable d'effectuer comme moyen de contrôle, on dissout le précipité d'oxyde de fer dans aussi peu que possible d'acide chlorhydrique, on précipite par l'ammoniaque à l'ébullition, on lave à l'eau bouillante (d'abord par décantation), jusqu'à ce que le liquide filtré, acidifié par l'acide chlorhydrique, ne soit plus rendu opalescent par la solution d'argent, on dessèche, on calcine dans un creuset en porcelaine jusqu'à poids constant, et on pèse le peroxyde de fer qui reste avec l'acide phosphorique. Le dosage volumétrique du fer au moyen du protochlorure d'étain dans la solution obtenue ne peut être effectué que si l'on a préalablement détruit par calcination la substance charbonneuse, presque toujours présente, laquelle se précipite toujours avec l'oxyde de fer et entre de nouveau en dissolution; cette destruction peut être faite soit après la dissolution du fer dans l'acide azotique, soit après la précipitation de l'oxyde de fer.

Dosage indirect du manganèse. — Il est quelquefois nécessaire de pouvoir effectuer rapidement un dosage approximatif du manganèse (à 0,5 pour 100 près) dans le ferro-manganèse ou dans les fontes truitées riches en manganèse, sans qu'il y ait lieu de tenir compte des autres corps; un pareil cas se présente fréquemment, par exemple, dans les usines à acier Bessemer et Martin. Indépendamment de la méthode volumétrique décrite dans l'appendice, on peut employer une méthode par différence, basée sur les observations suivantes: Les fontes miroitantes riches en manganèse renferment toujours en moyenne 5 pour 100

¹ Voyez l'Appendice pour le Dosage volumétrique du manganèse.

de carbone, le ferro-manganèse, avec 30 à 50 pour 100 Mn, 5,5 pour 100 en moyenne, le ferro-manganèse, avec 50 à 70 pour 100 Mn, 6 pour 100, et les ferro-manganèses encore plus riches jusqu'à 7 pour 100, tandis que la teneur en tous les autres éléments étrangers (silicium, soufre, phosphore, cuivre) s'élève en moyenne, en totalité, à 0,5 pour 100 dans tous les alliages de fer et de manganèse qui viennent d'être mentionnés. Dans de l'acide sulfurique étendu, on dissout à l'abri du contact de l'air 0,5 gr. du fer à essayer (voy. page 181), on dose le fer au moyen d'une solution titrée de caméléon et l'on ajoute pour le carbone et les corps étrangers :

Pour une teneur en fer allant jusqu'à . . .	20 pour 100. . .	7,5 pour 100
— — —	45 — . . .	6,5 —
— — —	65 — . . .	6,0 —
— — — allant au-dessus de	65 — . . .	5,5 —

le reste est le manganèse.

Dosage du chrome. — Dans un grand nombre de fontes on rencontre jusqu'à 2 pour 100 de chrome comme élément accidentel ; dans l'acier de chrome, ce métal se trouve comme élément constituant dans la proportion de 0,1 à 1 pour 100, qui est rarement dépassée. La proportion du chrome comparée à celle du fer étant très faible, il est nécessaire d'employer une méthode de séparation particulière. A l'abri du contact de l'air (dans l'appareil représenté par la figure 75, p. 181) on dissout 5 gr. de la fonte ou de l'acier dans un mélange de 200 C. C. d'eau avec 25 C. C. d'acide chlorhydrique à 1,12 de densité, on fait bouillir pendant quelque temps, jusqu'à ce que tout dégagement gazeux ait cessé ; on verse ensuite assez d'eau pour que le liquide soit étendu à environ 400 C. C., on laisse refroidir et, sans filtrer, on ajoute avec précaution du carbonate de baryum en léger excès mais nettement reconnaissable ; on bouche le flacon hermétiquement et on l'abandonne à lui-même pendant 24 heures au moins, en agitant fréquemment. L'oxyde de chrome est ainsi précipité, tandis que le fer qui se trouve sous forme de protochlorure reste en dissolution. On filtre, on lave rapidement à l'eau froide ; à l'aide de la fiole à jet, on fait tomber le résidu dans un petit gobelet de verre, on le traite par l'acide chlorhydrique et (sans filtrer pour séparer le résidu charbonneux, etc.), on précipite à l'ébullition par l'ammoniaque tout l'oxyde de chrome avec les petites quantités d'oxyde de fer qui peuvent être présentes, et tout le sel de baryum reste en dissolution. On rassemble le précipité sur un petit filtre, on le lave à l'eau bouillante, on le dessèche et, après incinération du filtre, on le fond dans un creuset de platine avec 3 gr. de carbonate de sodium et 0,5 gr. de salpêtre, jusqu'à cessation de tout dégagement gazeux. On traite par l'eau la masse fondue, contenant tout le chrome sous forme de chromate de sodium, on filtre la solution obtenue pour séparer l'oxyde de fer, puis, pour isoler la silice et réduire l'acide chromique, on évapore à siccité avec de l'alcool, on traite le résidu par l'acide chlorhydrique, on dissout dans l'eau, on filtre pour séparer la silice, dans le liquide filtré bouillant, on précipite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque, on calcine et on pèse.

⁴ Méthode de GALBRAITH, DINGLER'S *Polytechn. Journal*, t. CCXXVI, p. 399.

Pour l'essai des alliages riches en chrome qui sont employés pour la préparation de l'acier de chrome, on peut procéder de la même manière, seulement on n'en prend pour l'expérience que 0,5 gr. à 1 gr.

[*Méthode de J. O. Arnold*¹. — Suivant la teneur présumée du fer ou de l'acier, on en prend 1 à 5 gr., que l'on traite à chaud par 20 C. C. d'acide chlorhydrique concentré jusqu'à dissolution complète; on évapore ensuite complètement et doucement à sec, puis, au moyen d'une spatule en platine, on détache les chlorures, on lave la capsule avec un peu d'acide chlorhydrique, qu'on évapore ensuite dans un creuset de platine; on ajoute au résidu de cette évaporation les chlorures détachés précédemment et on broie le tout dans un creuset avec un petit pilon en verre. On fond ensuite avec une partie de carbonate de sodium sec et une partie de salpêtre. On reprend par 80 C. C. d'eau bouillante et on additionne la solution de trois ou quatre gouttes d'alcool. On laisse déposer les oxydes de fer et de manganèse, on filtre et on lave par décantation, en évitant de mettre de l'oxyde de fer sur le filtre. On traite par 20 C. C. d'acide chlorhydrique le liquide filtré contenant le chrome et le silicium, puis on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses, on ajoute de l'ammoniaque et on chauffe presque jusqu'à l'ébullition; il se forme alors un précipité, renfermant l'oxyde de chrome, la silice et les sels alcalins. On recueille ce précipité sur un filtre et on le redissout dans l'acide chlorhydrique chaud et étendu, puis on évapore la solution à sec pour rendre la silice insoluble. On reprend le chlorure de chrome par 100 C. C. d'acide chlorhydrique au dixième, puis on ajoute de l'ammoniaque à la solution et on la chauffe à une température voisine de l'ébullition; il se précipite de l'oxyde de chrome pur, qu'on recueille, sèche, calcine et pèse. L'erreur est toujours inférieure à 0,05 p. 100.]

Dosage du tungstène. — On trouve dans l'acier de tungstène 1 à 9 pour 100 de ce métal et jusqu'à 40 pour 100 dans les alliages de fer et de tungstène qui servent pour préparer cet acier. On prend pour l'essai 0,5 gr. à 2 gr. de fer ou d'acier, que l'on décompose par un chauffage prolongé dans l'eau régale, on évapore à siccité, on redissout dans l'acide chlorhydrique, on filtre et on lave avec de l'eau chargée d'acide chlorhydrique. On dessèche le résidu, qui se compose d'acide tungstique, de silice, de graphite et des combinaisons de fer non décomposées, on le fond avec du carbonate de potassium et de sodium en ajoutant un peu de salpêtre, on dissout la masse fondue dans l'eau, on évapore deux ou trois fois à sec avec de l'acide chlorhydrique, on chauffe au bain d'air à 120 degrés, on redissout dans l'acide chlorhydrique, on filtre et on lave bien avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique (en employant de l'eau pure, une partie de l'acide tungstique passe à travers le filtre). On dessèche, on enlève du filtre aussi complètement que possible le résidu consistant en acide tungstique et silice, on incinère le filtre, on calcine et on pèse. Pour éliminer la silice, on introduit dans le creuset un petit morceau de fluorure d'ammonium, on ajoute quelques gouttes d'eau, on évapore, on chauffe le résidu d'abord tout doucement, puis on le porte graduellement au rouge, afin d'expulser le fluorure, et on pèse de nouveau. La différence donne l'acide silicique correspondant à la teneur en silicium

¹ *Chemical News*, t. XLII, p. 285.

du fer essayé; le résidu est l'acide tungstique. Une partie d'acide tungstique contient $\frac{25}{20}$ de partie de tungstène métallique.

Scories. — Toutes les scories contiennent de l'acide silicique (il y en a 25 à 65 p. 100 dans les scories de haut fourneau, 12 à 55 p. 100 dans les scories de Bessemer, et 5 à 35 p. 100 dans les scories d'affinage au charbon de bois, de puddlage et de réchauffage); de l'aluminium, du calcium et ordinairement aussi du magnésium se trouvent en grande quantité dans les scories de haut fourneau et en petites quantités dans les autres; dans les scories de haut fourneau la proportion du fer s'élève jusqu'à 3 p. 100, dans les scories de Bessemer jusqu'à 14 pour 100 et dans les autres scories d'affinage jusqu'à 70 p. 100 (partie à l'état de protoxyde, partie à l'état de sesquioxyde); le protoxyde de manganèse se trouve surtout dans les scories de Bessemer (30 à 40 pour 100); on le rencontre aussi, mais en petite quantité, dans presque toutes les autres scories; le soufre existe à l'état de sulfure de calcium principalement dans les scories des hauts fourneaux au coke, et sous forme de sulfure ou de sulfate de manganèse dans un grand nombre de scories d'affinage; on trouve jusqu'à 17 p. 100 d'acide phosphorique dans un grand nombre de scories d'affinage au charbon de bois et de puddlage, mais on n'en rencontre que des traces dans les scories de haut fourneau et de Bessemer¹. Du baryum, du strontium, des alcalis, de l'acide titanique, etc., peuvent aussi être contenus dans les scories.

Un grand nombre de scories peuvent être décomposées par l'acide chlorhydrique concentré, si on les traite pendant longtemps par cet acide à une chaleur modérée, après les avoir réduites en poudre fine. D'autres doivent être désagrégées par fusion avec quatre ou cinq fois leur poids de carbonate de potassium et de sodium (ou par le fluorure d'ammonium ou l'acide fluorhydrique, si les alcalis doivent être dosés). La silice, l'acide phosphorique, les oxydes de fer, le manganèse, l'aluminium, les métaux alcalino-terreux et les alcalis peuvent être dosés comme il a été dit à propos des minerais; dans les scories décomposables par les acides, le soufre peut être dosé très exactement d'après la méthode par le brome, décrite page 224; lorsqu'on a affaire à des scories non décomposables, on les fond avec 4 parties de carbonate de sodium et 1/2 partie de salpêtre, on enlève la masse fondue du creuset en la dissolvant dans l'eau, on filtre pour séparer les oxydes du fer, etc., on évapore plusieurs fois à siccité avec de l'acide chlorhydrique, on sépare la silice comme à l'ordinaire et l'on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

[Pour doser le phosphore dans les scories de haut fourneau, on en introduit 5 à 10 gr., réduits en poudre fine, dans le ballon A de l'appareil représenté par la figure 86 (p. 225), puis on fait passer, pendant quelque temps, à travers l'appareil, afin d'en expulser l'air, un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique pur et desséché; dans le tube de verre C, rempli de perles de verre et dont le robinet *g* a été fermé, on fait ensuite couler goutte à goutte par l'entonnoir à robinet *b* de l'acide azotique fumant, de façon à humecter complètement les perles de verre. Par l'entonnoir *c*, on verse alors quelques centimètres cubes d'acide

¹ Les scories de Bessemer obtenues avec le nouveau procédé basique peuvent au contraire contenir 14 p. 100 d'acide phosphorique.

chlorhydrique concentré sur la scorie qui se trouve dans le ballon A. Il se produit immédiatement une vive effervescence et il se dégage des gaz, qui se rendent dans le tube C, où ils sont oxydés par l'acide azotique fumant qui imprègne les perles de verre. L'hydrogène sulfuré et l'hydrogène phosphoré sont alors transformés en acide sulfurique et acide phosphorique. Lorsque, après avoir chauffé le contenu du ballon A à l'ébullition, il ne se dégage plus de gaz et qu'on a fait passer de nouveau un courant d'acide carbonique à travers tout l'appareil on ouvre le robinet *g* et on recueille dans le vase placé au-dessous le contenu du tube C, dont on lave ensuite les perles avec de l'eau distillée. Dans ce liquide, on dose l'acide phosphorique comme il a été précédemment. Le résidu de la décomposition de la scorie par l'acide chlorhydrique dans le ballon A ne contient plus ni phosphore ni soufre¹.]

Gaz. — Depuis les recherches de *Bunsen*, d'*Ebelmen*, de *Tunner*, etc., sur la composition des gaz des hauts fourneaux, on reconnaît de plus en plus toute l'importance de l'essai de ces gaz pour le contrôle de la fabrication. En effet, la composition des gaz qui se dégagent, principalement des hauts fourneaux, ainsi que d'un grand nombre d'autres appareils de fusion et de chauffage, donne le moyen de reconnaître la régularité de la marche de l'opération, souvent avec une netteté plus grande que ne le permet la composition des autres produits; mais on ne peut établir le bilan de la production et de la consommation de la chaleur dans le four que si l'on connaît la composition des gaz dégagés. Au point de vue qualitatif, cette composition est assez concordante, dans presque toutes les opérations métallurgiques; on trouve presque constamment dans les gaz des fours de l'azote et de l'oxyde de carbone, très souvent de l'acide carbonique, fréquemment de l'hydrogène, des hydrogènes carbonés (CH^b et C^2H^b), quelquefois de l'oxygène libre. D'autres corps gazeux (combinaisons du soufre, du silicium, etc.) se trouvent aussi très probablement dans un grand nombre de fours; mais leur quantité est relativement si faible, qu'ils peuvent généralement être négligés. Comme, ainsi qu'on l'a dit, les gaz des hauts fourneaux sont ceux le plus souvent analysés, et l'essai d'autres gaz métallurgiques devant être effectué à peu près de la même manière, nous nous occuperons surtout des premiers dans les pages suivantes.

Prise de l'échantillon et dosage des poussières. — Lorsqu'il s'agit d'analyser les gaz du gueulard et que celui-ci est fermé de façon que tous les gaz se réunissent dans une conduite commune (dispositifs de *Parry*, de *Langen*, de *von Hoff*, etc.), on obtient un échantillon moyen à peu près exact en forant cette conduite dans un endroit convenable, y adaptant un petit tube en fer forgé (ou, suivant les circonstances, un tube en plomb, en verre ou en porcelaine) et mettant ce dernier en communication avec un vase collecteur. Lorsque c'est possible, on enfonce le tube dans la conduite jusqu'à la paroi opposée de celle-ci et on la munit, dans la portion qui se trouve dans la conduite, d'une fente longitudinale étroite ou d'un grand nombre de petits trous, à travers lesquels les gaz peuvent passer, afin d'obtenir de cette manière un échantillon approximativement exact, même dans le cas où les gaz ne seraient pas mélangés uniformément à l'intérieur de la conduite.

¹ WAGNER, *Jahresbericht der chem. Technologie*, 1881, p. 18.

L'obtention d'un échantillon moyen exact est beaucoup plus difficile lorsqu'il n'est extrait qu'une partie des gaz du gueulard, soit au moyen d'un tube suspendu dans le milieu du gueulard ouvert (tube de *Darby*), soit à l'aide d'ouvertures pratiquées dans les parois de la cuve ou d'un cylindre suspendu au-dessous du gueulard (appareil de *Pfordt*). Comme dans ce cas, par suite des réactions qui se passent à l'intérieur du haut fourneau, les gaz sont plus riches en oxyde de carbone contre les parois et plus riches en acide carbonique dans le milieu, un échantillon retiré de la conduite différera toujours de la composition moyenne, qu'il soit pris dans le milieu ou contre les parois. Le moyen le plus sûr, pour éviter cet inconvénient, consiste, dans tous les cas, à fermer provisoirement le gueulard au moyen d'un couvercle, à l'aide duquel tous les gaz sont forcés, pendant la prise de l'échantillon, de passer dans la conduite.

Nous ferons en outre remarquer que la composition des gaz sera un peu différente suivant que l'échantillon aura été pris immédiatement ou longtemps après l'introduction d'une nouvelle charge, de sorte que, pour obtenir des résultats exacts, il faut prendre deux échantillons, l'un avant et l'autre après le chargement; ou bien, ce qui dans tous les cas est encore mieux, il ne faut procéder à la prise de l'échantillon que lorsqu'il s'est écoulé un long temps après le chargement (2 à 5 heures) et que l'opération marche régulièrement. Lorsque des échantillons doivent être prélevés plus profondément dans la cuve du fourneau, on se sert ordinairement d'un tube en fer forgé droit, que l'on descend verticalement par le gueulard, en même temps que les charges, jusqu'à la profondeur convenable et que, si c'est nécessaire, on allonge en y vissant d'autres tubes; le tube ainsi disposé est mis en communication à l'aide d'une pièce soudée et d'un tuyau en plomb avec le vase collecteur. Dans un grand nombre de cas, on pourra facilement prendre des échantillons de gaz dans le voisinage des tuyères en introduisant un tube horizontal par une ouverture pratiquée dans la maçonnerie du fourneau. Mais comme dans cette zone, chauffée à une haute température, il est possible que les gaz exercent sur le tube une action chimique qui pourrait modifier la composition de ces derniers, et qu'en outre le tube lui-même pourrait entrer en fusion, *Winkler* recommande avec raison de refroidir avec de l'eau aussi bien les tubes verticaux que les tubes horizontaux. A cet effet, on introduit le tube destiné à recueillir les gaz dans un second tube plus large, muni d'un fond perforé dans lequel est soudée l'extrémité du premier; un troisième tube fixé à côté du tube à gaz, dans le tube large, vient se terminer à une faible distance du fond de ce dernier et sert pour amener un courant continu d'eau froide, qui remplit aussitôt tout le tube extérieur, enveloppe le tube à gaz et s'écoule par un ajutage adapté à l'extrémité antérieure du tube large. Lorsqu'il devient nécessaire d'allonger le tube, chacun des tubes extérieurs que l'on ajoute est muni d'un ajutage particulier, que l'on ferme au moyen d'un bouchon dès qu'on visse un nouveau tube. Ce refroidissement, lorsqu'on retire des gaz de milieux chauffés à une haute température, est absolument indispensable pour les recherches scientifiques, parce qu'il est le seul moyen qui permette de s'opposer, du moins autant que cela se peut, à la réunion des gaz dissociés (oxyde de carbone et oxygène, etc.). Cependant, il ne faut pas oublier que, dans les zones inférieures du four, la composition des gaz à la périphérie d'une

seule et même section n'est jamais la même que dans le milieu, et pour cette raison on est forcé de prendre un grand nombre d'échantillons dans différents points de la même section, si l'on veut obtenir des résultats moyens seulement approximativement exacts.

Dans un grand nombre de cas, les gaz des fours métallurgiques entraînent avec eux des particules solides (silice, sulfates, chlorures, cyanures, etc.), qui consistent soit en poussières provenant du lit de fusion, soit en produits de condensation; ces matières se déposent dans la conduite et il est quelquefois utile d'en faire l'essai exact. *Stöckmann* emploie pour le dosage de ces poussières un tube de verre étiré en pointe, long de 60 à 80 mm., rempli d'amiante calciné et pesé; il le fixe à l'extrémité antérieure du tube à l'aide duquel le gaz est recueilli, de façon que ce dernier puisse le traverser en laissant sa poussière se déposer sur l'amiante. On mesure le gaz qui a passé à travers le tube (il faut laisser passer environ 20 litres de gaz), on dessèche le tube de verre en le plaçant pendant quelque temps dans l'exsiccateur et on le pèse. On peut de cette façon calculer facilement la quantité de poussière contenue dans l'unité de volume du gaz. De même, on peut déterminer la *teneur en eau*, si derrière le tube à amiante on intercale au tube à chlorure de calcium pesé.

Avant de recueillir le gaz destiné à l'essai, il est, on le comprend, nécessaire de faire d'abord passer le gaz pendant quelque temps à travers les tubes, afin d'en expulser complètement l'air atmosphérique.

Vases collecteurs. — *Bunsen* se sert de petits tubes en verre de 40 à 60 C. C. de capacité, étirés en pointe aux deux extrémités et réunis en une série de 3 ou 4 au moyen de bouts de tubes en caoutchouc. L'une des extrémités de cette série est mise en communication avec le tube qui sert à extraire le gaz et l'autre avec un aspirateur. Lorsque les tubes sont pleins de gaz, on les chauffe doucement, on ferme les deux extrémités, et lorsque la température s'est assez abaissée pour que la pression de l'air extérieur l'emporte un peu sur la pression intérieure, on fond à l'aide du chalumeau les deux extrémités de chacun des tubes, avant de les séparer les uns des autres. Ce procédé n'est applicable que lorsqu'on n'opère que sur de petites quantités de gaz, tandis que la plupart des méthodes d'essai qui méritent d'être recommandées dans la pratique nécessitent l'emploi de quantités de gaz beaucoup plus grandes (quelques litres). En pareil cas, on donne à l'aspirateur, à l'aide duquel on retire l'échantillon de gaz de la conduite, une forme et une grandeur telles qu'il puisse servir en même temps de vase collecteur pour le gaz. Le dispositif employé dans ce but par *Stöckmann* est très simple et tout à fait convenable. On prend un flacon ordinaire à acide de 4 litres environ de capacité, que l'on ferme à l'aide d'un bouchon en caoutchouc percé de trois trous. Dans l'un des trous du bouchon on fixe un tube en verre recourbé à angle droit, qui sert pour amener le gaz et plus tard pour le faire sortir; l'extrémité inférieure de ce tube ne dépasse que très peu la face inférieure du bouchon, tandis que celle qui est au-dessus du bouchon est mise en communication, à l'aide d'un tube en caoutchouc, avec la conduite ou les appareils employés pour l'essai, mais elle peut être fermée à tout instant au moyen d'un robinet à pince; dans le deuxième trou du bouchon est un tube de verre également recourbé dont l'extrémité inférieure descend presque jusqu'au fond

du flacon, tandis que l'extrémité supérieure est unie à un tube de verre au moyen d'un long tube en caoutchouc, également pourvu d'un robinet à pince; lorsque le tube en caoutchouc avec le tube de verre qui le termine est tourné par en bas, tout le système joue le rôle d'un siphon, par lequel s'écoule le liquide contenu dans le flacon, tandis que le gaz est aspiré par le tube décrit en premier lieu; mais si l'on plonge l'extrémité du tube dans un vase rempli d'eau placé à un niveau supérieur, l'eau s'écoule dans le flacon, en chasse le gaz et le remplit. Dans le troisième trou du bouchon en caoutchouc, on fixe un thermomètre. Si l'on emploie de l'eau pour remplir l'aspirateur, celle-ci peut dissoudre une partie du gaz et par suite modifier la composition du mélange gazeux. Cependant, à cause de la commodité qu'offre l'emploi de l'eau, cet inconvénient est trop peu important pour mériter d'être pris en considération dans les essais dont il s'agit ici. L'emploi d'une couche d'huile flottant à la surface de l'eau, que l'on a proposé pour détruire l'influence de l'eau, est non seulement très ennuyeux, mais encore, comme l'a montré *Winkler*, ne remplit jamais complètement son but. Il est facile de comprendre, d'après la description qui vient d'être donnée, comment on remplit et on vide le vase collecteur de *Stöckmann*. En réglant l'écoulement de l'eau, on dirige l'afflux du gaz de façon à ce qu'on n'en prenne pas plus de 1 litre et demi à 2 litres par heure, ce qui est nécessaire pour avoir des échantillons moyens aussi uniformes que possible.

On peut aussi se servir, exactement de la même manière, d'un gazomètre ordinaire, dont l'ajutage inférieur est fermé au moyen d'un bouchon traversé par un tube de verre recourbé par en bas et terminé par un tube en caoutchouc avec un robinet à pince. Le gaz rentre dans l'appareil et en sort par l'ajutage supérieur en laiton muni d'un robinet. Si la quantité du gaz recueilli doit être mesurée, ce que l'on peut faire très simplement en mesurant l'eau écoulée dont la place est occupée par le gaz, il faut naturellement tenir compte, dans les deux appareils précédents, indépendamment de la température, de la différence de hauteur de la surface de l'eau et de la tension de la vapeur d'eau en rapport avec la température⁴.

Marche de l'essai. — Des trois méthodes décrites dans les pages suivantes, celle de *Bunsen* donne des résultats très satisfaisants, si l'on opère avec précision; mais elle exige beaucoup de temps, des appareils disposés avec beaucoup de soin et un long exercice dans les travaux gazométriques. Elle convient, par suite, surtout pour les recherches scientifiques qui nécessitent une très grande exactitude, mais on ne peut guère la recommander pour les essais ordinaires de la pratique. La méthode de *Stöckmann* offre l'avantage de ne pas exiger d'autres appareils et réactifs que ceux en usage dans la plupart des laboratoires; en outre, elle demande beaucoup moins de temps que la méthode de *Bunsen* (l'essai tout entier peut facilement être effectué dans l'espace de six heures) et elle donne des résultats qui ont coutume d'être suffisamment exacts, même pour des recherches scientifiques. Mais l'appareil nécessaire est un peu embarrassant et il faut un assez grand espace dans le laboratoire. Cette méthode doit être surtout recommandée lorsqu'on doit effectuer de temps en temps, aussi simplement que possible et cependant avec une exactitude scientifique, une série d'essais successifs de mélanges gazeux ne contenant pas d'autres éléments que l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, le méthane, l'hydrogène et l'azote (gaz de gueulard, etc.); mais elle perd de sa valeur et devient même inapplicable, lorsque

⁴ Des tables pour les calculs se trouvent dans : *BUNSEN, Méthodes gazométriques*, et *Stöckmann, Die Gase des Hohofens und der Siemens-Generatoren*.

d'autres gaz sont présents et doivent être dosés. Enfin, la méthode d'*Orsat* présente sur les précédentes deux avantages essentiels : l'appareil est facilement transportable, de sorte que l'essai peut être effectué sur le lieu même, et le temps nécessaire pour l'essai est si court que, si l'on fait abstraction de l'analyse par combustion, l'essai tout entier peut être effectué dans l'espace de quinze minutes environ, y compris les opérations préliminaires. C'est à cause de cela que l'emploi de ce dernier procédé s'est beaucoup répandu dans ces derniers temps, partout où il s'agit de contrôler simplement la combustion par des essais fréquents des gaz dégagés. Mais les résultats de l'analyse ne sont pas assez exacts pour pouvoir servir dans tous les cas pour des recherches scientifiques (il y a des différences de 0,5 à 1 pour 100 dans les résultats de l'absorption) et ils sont même peu satisfaisants lorsque, outre l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'azote et l'oxygène, il y a encore d'autres gaz, principalement de l'hydrogène ou des hydrocarbures, en quantité telle que leur dosage soit nécessaire.

Méthode Bunsen. — On se sert d'un tube à absorption (eudiomètre) pourvu d'une division en millimètres et d'environ 14 C. C. de capacité (fig. 87) ; on le remplit de mercure et l'on y fait arriver le gaz en brisant, sous son ouverture plongée dans le bain de mercure, la pointe du tube collecteur de *Bunsen*, ou bien au moyen d'un tube de verre recourbé, si le gaz est contenu dans l'eau des grands vases collecteurs décrits précédemment. Dans ce dernier cas, et si l'on emploie de l'eau au lieu de mercure, on fait passer le gaz à travers un appareil à chlorure de calcium, afin de le dessécher complètement ; dans le premier cas, on a coutume de le dessécher avant de l'introduire dans le vase collecteur. On peut aussi, mais cela est moins convenable, dessécher le gaz dans le tube à absorption, en introduisant dans ce dernier une balle de chlorure de calcium fondu, fixée à un fil de platine. Maintenant on observe à l'aide d'une lunette le niveau du mercure dans le tube à absorption et on le note, ainsi que la hauteur du baromètre et la température, afin d'effectuer les corrections nécessaires pour ramener le volume à la pression (760 mm.) et à la température normales (0°).



Fig. 87.
Eudiomètre.

L'analyse quantitative du mélange gazeux commence par l'absorption de l'*acide carbonique*. On introduit dans le tube une balle de potasse caustique fixée à un fil de platine et contenant encore assez d'eau pour qu'elle puisse recevoir l'impression de l'ongle et on la laisse exposée pendant un long temps (24 heures) à l'action du gaz. On la retire ensuite et l'on mesure le volume. Si A était le volume du gaz sec avant l'absorption de l'acide carbonique et B le volume après l'absorption,

$$\frac{100 \times (A - B)}{A}$$

représente la teneur centésimale du gaz en acide carbonique.

Si le gaz contient en même temps de l'*oxygène* libre (gaz de haut fourneau pris dans le voisinage des tuyères, gaz de combustion de fours à réverbère, etc.), on procède immédiatement à l'absorption de ce gaz au moyen d'une balle de papier mâché imprégnée d'une solution alcaline concentrée de pyrogallate de potassium. Cette absorption exige aussi beaucoup de temps et, dans certaines circonstances, on est obligé de renouveler la balle. Comme dans ce cas le gaz se charge

facilement d'un peu de vapeur d'eau, il faut, avant d'en mesurer le volume, le dessécher, en introduisant dans le tube une balle sèche de potasse caustique. Le calcul de la teneur centésimale se fait exactement comme il a été dit pour l'acide carbonique.

Si le mélange gazeux renferme de l'éthylène (élaïle, gaz oléfiant ou hydrocarbure lourd, C^2H^4), on l'absorbe au moyen d'une balle de coke imprégnée d'une solution liquide, mais aussi concentrée que possible, d'acide sulfurique anhydre dans l'acide sulfurique hydraté, et l'on calcule comme précédemment la teneur centésimale.



Fig. 88.
Eudiomètre
à
combustion.

Le reste du mélange peut encore contenir de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, du méthane (hydrocarbure léger, CH^4) et de l'azote ; on le fait passer sous le mercure dans un eudiomètre à combustion (fig. 88) ; celui-ci consiste en un tube de même diamètre que le tube à absorption (20 mm.) et est muni comme ce dernier d'une division en millimètres, mais il a une longueur de 500 à 600 mm. et est pourvu de deux fils de platine destinés à déterminer le passage de l'étincelle électrique dans l'instrument. Soit a le volume du gaz contenu dans l'eudiomètre (réduit à la pression et à la température normales). Mais comme il est à craindre que, par suite d'une teneur trop élevée en azote, la combustion ne puisse avoir lieu qu'incomplètement, on ajoute un volume mesuré d'hydrogène (qui cependant ne doit pas être supérieur à $\frac{1}{7}$ ou $\frac{1}{10}$ du volume du gaz renfermé dans l'eudiomètre) ; soit b le volume après l'addition de l'hydrogène. On introduit ensuite dans l'eudiomètre un volume d'oxygène suffisant pour la combustion complète (environ $\frac{1}{2}$ ou $\frac{2}{5}$ du volume du gaz après l'addition de l'hydrogène) ; soit c le volume total du gaz ainsi augmenté. On produit alors la détonation au moyen de l'étincelle électrique, en appuyant l'eudiomètre contre une plaque de liège recouverte de caoutchouc. Soit d le volume du gaz restant après l'explosion et corrigé en tenant compte de la tension de la vapeur d'eau formée. Maintenant on absorbe l'acide carbonique produit au moyen d'une balle de potasse humide. Le résidu se compose d'azote et de l'oxygène ajouté en excès. Soit e le volume de ces deux gaz. On ajoute de l'hydrogène en excès, on mesure le volume f qui en résulte, on brûle de nouveau avec l'étincelle électrique et l'on mesure le résidu g . Pour le calcul de chacun des éléments on a maintenant les formules suivantes : On calcule d'abord la quantité v^a de l'azote à l'aide des

différentes quantités de gaz mesurées ; $v^a = e - \frac{1}{3}(f - g)$. Si l'on retranche le volume v^a du volume total primitif a du mélange gazeux avant l'addition de l'hydrogène, on obtient le volume formé par les trois gaz combustibles oxyde de carbone, hydrogène et gaz des marais : $V = a - v^a$. Le volume de l'acide carbonique produit lors de la première explosion est évidemment : $V^b = d - e$; la contraction du mélange gazeux primitif lors de la combustion est :

$$V^c = c - d - \frac{5}{2}(b - a).$$

Si l'on calcule ces valeurs, on obtient le volume de l'oxyde de carbone :

$$v^k = \frac{1}{3} V^k + V - \frac{2}{3} V^c.$$

La quantité du méthane s'élève à $v^c = \frac{2}{3} V^k + \frac{2}{3} V^c - V$; celle de l'hydrogène à $v^m = V - V^k$. Si l'on a calculé exactement, il est évident que $v^k + v^c + v^m$ doit être égal à V , et $V + v^m$ à a , c'est-à-dire à la quantité totale du gaz analysé.

Méthode de Stöckmann. — Cette méthode repose sur le principe suivant : Les gaz sont extraits de la conduite communiquant avec le haut fourneau à l'aide de l'aspirateur précédemment décrit, qui sert en même temps de vase collecteur. Entre l'aspirateur et la conduite se trouvent des appareils à absorption pesés pour la vapeur d'eau et l'acide carbonique, et comme les gaz entraînent toujours des poussières, on place avant le tube à chlorure de calcium le tube rempli d'amiante calciné (décrit précédemment), afin de retenir les poussières. La vapeur d'eau et l'acide carbonique sont par suite dosés pendant la prise d'essai, et dans l'aspirateur se rassemblent l'oxyde de carbone, l'hydrogène protocarboné (gaz des marais), l'hydrogène et l'azote, dont le volume peut être déterminé plus tard sans difficulté, si l'on colle sur le flacon une bande de papier au niveau de l'eau. Maintenant on enlève les appareils à absorption pour l'eau et l'acide carbonique, en même temps que l'on supprime les communications avec la source du gaz, puis on procède à l'analyse des gaz recueillis, en brûlant au moyen d'oxyde de cuivre chauffé au rouge, les trois premiers gaz, pesant les produits de la combustion, recueillant et mesurant l'azote qui reste. Dans ce but, après avoir placé le vase à eau à un niveau plus élevé, de façon à transformer l'aspirateur en un gazomètre, on fait d'abord passer le gaz à travers des tubes à chlorure de calcium afin de le dessécher, puis dans un tube en verre ou en porcelaine rempli d'oxyde de cuivre chauffé au rouge et disposé, comme dans la figure 84, page 213, dans un appareil à combustion. On le conduit ensuite dans un tube à chlorure de calcium pesé pour recueillir l'eau formée, puis dans un appareil à potasse pesé pour absorber l'acide carbonique, et enfin on recueille l'azote qui reste dans un aspirateur semblable à celui qui a servi pour recevoir le gaz non brûlé, mais un peu plus petit, et qui se trouve disposé à l'autre extrémité de l'appareil à combustion. Lorsqu'on a fait passer à travers ce dernier une quantité suffisante de gaz, on marque de nouveau le niveau de l'eau dans les deux flacons, on note les hauteurs et la température, afin de pouvoir déterminer ultérieurement la quantité absolue du gaz brûlé ainsi que l'azote restant, tandis que l'augmentation de poids des appareils à absorption sert pour effectuer le calcul des quantités d'oxyde de carbone, d'hydrogène carboné et d'hydrogène brûlés. On peut alors, à l'aide d'un calcul, connaître la composition du mélange gazeux primitivement contenu dans l'aspirateur. Si l'on désigne par p le poids en grammes de l'acide carbonique qui a été fourni par 100 C. C. de gaz brûlé, par q celui de l'eau résultant de la combustion de 100 C. C. de gaz, par a le poids de l'acide carbonique que produit en brûlant 1 C. C. d'oxyde de carbone (0,0019714 gr.), par b le poids de l'eau qui est fournie par la combustion de 1 C. C. d'hydrogène (0,0008065 gr.), par x la somme des volumes

des gaz combustibles (CO, CH⁴, H) dans 100 parties du mélange gazeux qui a traversé le tube à combustion (on trouve cette valeur en calculant la teneur centésimale en Az du volume total après avoir mesuré le résidu d'azote :

$$z = 100 - Az);$$

si, en outre, on désigne par

$$\left. \begin{array}{l} \alpha \text{ le volume de l'oxyde de carbone} \\ \beta \text{ — du méthane.} \\ \gamma \text{ — de l'hydrogène} \end{array} \right\} \text{ dans 100 volumes du gaz; par conséquent} \\ \alpha + \beta + \gamma = z,$$

les formules suivantes font connaître les volumes de chacun des éléments constituants du gaz brûlé :

$$1. \quad z = \frac{1}{2} \left(\frac{p}{a} - \frac{q}{b} + z \right)$$

$$2. \quad \beta = \frac{1}{2} \left(\frac{p}{a} + \frac{q}{b} - z \right)$$

$$3. \quad \gamma = z - \frac{p}{a}.$$

Si maintenant on détermine le poids de l'acide carbonique contenu dans le mélange gazeux primitif, c'est-à-dire l'augmentation de poids de l'appareil à potasse, et si ensuite on calcule la proportion du volume de ce gaz par rapport au mélange gazeux total, on arrive facilement à connaître la composition du gaz analysé.

Si le mélange gazeux contient de l'éthylène (C²H⁴), il faut, lorsqu'on le recueille, absorber ce dernier dans un tube en U, placé entre les tubes à chlorure de calcium et l'appareil à potasse, et rempli de fragments de pierre ponce imbibés avec une solution d'acide sulfurique anhydre dans l'acide sulfurique hydraté.

*Méthode d'Orsat*¹. — Elle repose sur l'emploi d'un appareil spécial, dans lequel l'acide carbonique, l'oxygène et l'oxyde de carbone sont dosés par absorption et les autres gaz par combustion. Cet appareil est représenté par la figure 89 et offre les dispositions suivantes : *b* est un tube collecteur gradué de 50, 100 et 200 C. C. de capacité, et entouré d'un manteau d'eau froide, afin d'éviter les variations rapides de température; il communique par sa partie inférieure, au moyen d'un tube en caoutchouc, avec le flacon *F* rempli d'eau à la température de l'appartement. En élevant ou abaissant le flacon, on peut, absolument comme avec l'aspirateur de *Stöckmann*, décrit précédemment, remplir d'eau le tube mesureur et en expulser le gaz qu'il renferme, ou bien faire écouler l'eau et aspirer le gaz. Le robinet *y* ayant été ouvert, le gaz à analyser arrive dans le mesureur *b*, en traversant d'abord le tube *a* rempli d'amianté ou de coton destinés à retenir les poussières, etc., par le tube horizontal supérieur; *s* est une trompe permettant l'aspiration de l'air qui se trouve dans le tube, *l* un tube ouvert muni d'un robinet servant également à expulser l'air contenu dans l'appareil ou le gaz en excès. Les trois tubes en U, placés entre *a* et *b*, et communiquant par des tubulures avec le tube horizontal amenant le gaz,

¹ M. ORSAT, *Note sur l'analyse industrielle des gaz*. Paris, 1877.

sont des vases à absorption ; *c* contient une lessive de potasse pour absorber l'acide carbonique, *d* une solution alcaline d'acide pyrogallique pour absorber l'oxygène, et *e* de l'ammoniaque de cuivre pour absorber l'oxyde de carbone ; dans les vases *c* et *d* se trouvent des tubes de verre ouverts aux deux bouts pour augmenter les surfaces de contact, et dans le vase *e* une toile de cuivre rouge enroulée sur elle-même. Les branches droites des tubes à absorption sont ouvertes (celle du tube *c*) ou bien elles communiquent avec un ballon en caoutchouc flasque renfermant un peu d'air ; dans le vase *d* l'air est alors rapidement dépouillé de son oxygène, de sorte qu'il ne se trouve plus que de l'azote au-dessus du liquide. Avant de remplir le vase collecteur *b* avec le gaz à essayer, on y fait monter de l'eau en élevant le flacon *F*, après avoir ouvert le robinet *l* et fermé

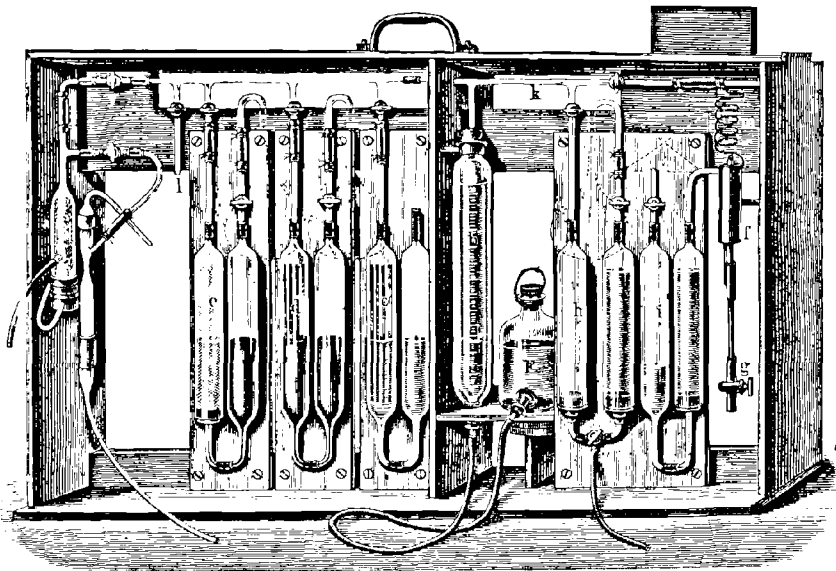


Fig. 89. Appareil d'Orsat.

le robinet *y* ; on ferme ensuite *l* et on ouvre le robinet qui se trouve au-dessus de la branche gauche du tube à absorption *c*, après quoi on abaisse le flacon *F*. Aussitôt le liquide absorbant s'élève dans la branche gauche de *c*, jusqu'à ce qu'il ait atteint une marque tracée immédiatement au-dessous du robinet ; maintenant on ferme ce dernier pour arrêter l'ascension du liquide. De la même manière on fait monter les liquides dans les branches gauches des tubes *d* et *e* jusqu'à la marque qu'elles portent. Si l'appareil ferme bien, les liquides doivent conserver leur niveau tant que les robinets restent fermés. Maintenant on fait entrer le gaz à essayer par le robinet *y* ; mais avant de remplir le tube mesureur *b* avec le gaz, il ne faut pas négliger d'expulser complètement l'air atmosphérique, en vidant plusieurs fois l'appareil à l'aide de la trompe *s* ou en élevant le flacon *F*, après avoir fermé le robinet *y* et ouvert le robinet *l*. On

laisse alors arriver le gaz un peu au-dessus de la marque du tube mesureur, on ferme *y* et l'on fait sortir par *l* le gaz en excès, en prenant la précaution d'élever le flacon F, de façon que les niveaux du liquide, dans ce dernier et le mesureur, soient sur le même plan horizontal. On a de cette façon dans le mesureur, à la pression et à la température de l'air ambiant, un volume de gaz déterminé correspondant à la grandeur du vase, et l'on procède alors à l'absorption de chacun des éléments du gaz. On ouvre d'abord le robinet du vase *e*, en élevant le flacon F on fait arriver le gaz en *c*, où il vient se mettre en contact avec les tubes de verre imprégnés de solution de potasse, par laquelle il est énergiquement absorbé, tandis que la solution elle-même se retire dans la branche droite du vase, et en élevant et abaissant alternativement le flacon F, on répète cette manœuvre tant qu'on remarque qu'il y a absorption. On laisse le liquide de *c* s'élever jusqu'à la marque, on ferme le robinet, on rétablit l'égalité des niveaux dans le mesureur *b* et le flacon F, et on lit sur la graduation de *b* la diminution de volume qui correspond à la teneur du gaz en *acide carbonique*. On procède de même pour absorber l'*oxygène* (s'il est présent) dans le tube *d*, l'*oxyde de carbone* dans le tube *c*, et il ne reste plus dans le tube collecteur que l'*azote* du mélange gazeux, ainsi que l'*hydrogène* et les *hydrocarbures*, si ces gaz sont présents.

Les parties de l'appareil qui se trouvent à droite du flacon F servent pour la combustion et le dosage de ces derniers gaz. Par le tube horizontal *k*, pourvu d'un robinet, le vase collecteur *b* communique avec le serpentin *m* formé d'un tube en platine qui vient se terminer dans un tube en U, *i*, rempli d'eau. Ce dernier sert simplement de récipient pour le gaz venant du mesureur; *f* est un bec de gaz alimenté par le robinet *g* et qui est destiné à permettre de porter rapidement au rouge le serpentin *m*. Au moyen d'une tubulure munie d'un robinet, l'appareil est en outre mis en communication avec le tube en U, *h*, qui contient une lame de zinc et de l'acide sulfurique; si l'on ouvre le robinet placé au-dessus de *h*, l'acide sulfurique passe de la branche droite dans la gauche et immédiatement commence le dégagement de l'hydrogène; si l'on ferme le robinet, le gaz repousse l'acide sulfurique et le dégagement cesse. Du résidu gazeux contenu en *b* après l'absorption on n'emploie qu'une portion pour l'essai ($\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{3}$) et l'on refoule provisoirement le gaz restant dans le vase *d*, afin de pouvoir s'en servir pour des essais de contrôle. Au gaz resté en *b* on ajoute environ $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{3}$ de son volume d'hydrogène, et à l'aide du flacon F on y mélange une quantité d'air atmosphérique égale à 2 fois ou 2 fois $\frac{1}{2}$ le volume total du gaz. Maintenant on chauffe au rouge le tube de platine et l'on y fait passer le gaz à deux ou trois reprises, jusqu'à ce que la combustion soit achevée. On éteint le bec de gaz, on fait passer rapidement plusieurs fois le gaz restant à travers le tube en platine afin de le refroidir, et on lit sur le mesureur la diminution de volume. Cela fait, on absorbe d'abord en *c* l'acide carbonique produit, puis en *d* l'oxygène ajouté en excès. Comme maintenant on sait que l'air atmosphérique introduit par la combustion se compose de 21 volumes d'oxygène et de 29 volumes d'azote, qu'en outre l'hydrogène ajouté a exigé pour sa combustion la moitié de son volume d'oxygène, et qu'enfin le carbone contenu dans le gaz a exigé un volume d'oxygène égal à celui de l'acide carbonique produit,

on possède tous les éléments nécessaires pour le calcul des quantités du gaz brûlé et de l'azote contenu primitivement dans le mélange gazeux.

L'appareil d'*Orsat* est beaucoup plus simple et sa manœuvre moins compliquée, lorsque dans le gaz à essayer il n'y a pas d'hydrogène et d'hydrocarbure, ou seulement en quantité si faible que leur présence peut être négligée; ces gaz sont alors tout simplement mesurés avec l'azote restant (c'est ce qui a lieu, par exemple, pour les gaz des cubilots et des fours à réverbère; et même lorsqu'il s'agit des gaz du gueulard des hauts fourneaux qui ne sont alimentés qu'avec des combustibles carbonisés, on peut ne pas s'occuper de ces éléments, si l'on n'attache pas une grande importance à un dosage tout à fait exact). L'appareil à combustion (placé à droite) manque alors tout entier et, outre le mesureur *b* et le flacon *F*, l'appareil ne renferme que les trois vases à absorption (ou seulement deux dans le cas de l'absence d'oxygène libre).

Suivant *F. Fischer*, les tubes à potasse et acide pyrogallique, une fois chargés, peuvent servir à effectuer 60 essais, et avec le tube à ammoniure de cuivre, on peut faire 100 expériences sans le charger à nouveau.

[*J. Salleren* a modifié, en le simplifiant, l'appareil d'*Orsat*¹.]

APPENDICE.

Dosage volumétrique du manganèse dans les minerais et les produits des usines à fer.

(D'après *John Pattinson*.)

Généralités. — Cette méthode, qui est d'une exécution rapide (elle demande tout au plus deux ou trois heures) et exige des réactifs simples, donne avec un peu d'habitude des résultats très satisfaisants, et pour cette raison elle mérite d'être fortement recommandée pour les laboratoires des usines à fer, dans lesquels on effectue de fréquents dosages de manganèse (elle convient par suite surtout dans les usines où l'on prépare et l'on emploie des fontes manganésées et des manganèses bruts). Cette méthode repose sur la précipitation du manganèse sous forme de bioxyde en solution neutre, réduction et dissolution du précipité par traitement avec une solution acide de protoxyde de fer, dont la teneur primitive en oxydule est connue, et détermination de la quantité de fer employée pour la réduction, d'après la formule $MnO^2 + 2FeO = MnO + Fe^2O^2$; pour effectuer cette détermination, on dose par la méthode volumétrique le protoxyde de fer resté en dissolution, et la différence fait connaître la proportion de l'oxydule qui a servi pour la réduction; il est alors facile de calculer la quantité du manganèse.

Afin que le précipité manganique offre exactement la composition MnO^2 , il est nécessaire que la solution essayée contienne au moins moitié autant de fer (sous forme de perchlorure) que de manganèse; lorsqu'il s'agit de minerais de fer véritables, de ferromanganèses avec une teneur en fer ne dépassant pas 50 pour 100, de fontes miroitantes et de fontes plus pauvres en manganèse, cette condi-

¹ Voyez Chapitre XIII, Sucre de betteraves, Gaz de saturation.

tion se trouve tout naturellement remplie; mais avec les minerais de manganèse proprement dits et les manganèses bruts, il est nécessaire d'ajouter à la solution, préparée comme il sera dit plus loin, une quantité de perchlorure de fer, exempt de manganèse, suffisante pour arriver à la teneur en fer indiquée plus haut.

Si le corps à essayer contient du plomb, du cuivre, du nickel ou du cobalt, il sera nécessaire, si l'on veut avoir un dosage très exact, de séparer préalablement ces métaux, puisque, comme le manganèse, ils forment des oxydes élevés, qui exercent sur le protoxyde de fer une action oxydante; cependant, dans la plupart des cas, les minerais ou les produits des usines à fer renferment une si faible quantité de ces corps que leur présence peut être négligée sans hésitation.

Réactifs. — On a besoin des réactifs suivants :

1^o Une solution d'*hypochlorite de calcium*; pour la préparer on traite à froid 15 gr. de chlorure de chaux du commerce par un litre d'eau distillée, puis par décantation, ou filtration si c'est nécessaire, on sépare la solution du résidu non dissous et on la conserve dans un flacon bien bouché¹.

2^o Du *carbonate de calcium*; pour l'obtenir, on précipite une solution de chlorure de calcium avec du carbonate de sodium à environ 80°, en laissant dans la solution un léger excès de chlorure de calcium, on lave le précipité par décantation et on le dessèche.

3^o Une *solution acide de sulfate de protoxyde de fer*, préparée en dissolvant 50 gr. de sulfate de protoxyde de fer cristallisé dans un mélange de 250 gr. d'acide sulfurique anglais et de 750 gr. d'eau.

4^o Une *solution de caméléon*, comme celle dont on se sert pour le dosage du fer et du calcium (voyez page 180) et dont le titre en fer est déterminé comme il a été dit précédemment². Afin d'avoir immédiatement le titre en manganèse pour la méthode dont il s'agit, on multiplie le titre en fer, c'est-à-dire la quantité de fer indiquée par 1 C. C. de la solution, par 0,491.

Dosage du manganèse dans les minerais. — Dans un gobelet de verre de 400 à 500 C. C. de capacité on traite des minerais riches en manganèse 0,5 gr., des minerais plus pauvres 1 à 2 gr. par aussi peu que possible d'acide chlorhydrique (si le minerai renferme des substances organiques, il faut d'abord le calciner, s'il contient du protoxyde de fer, il faut ajouter de l'acide azotique), on évapore au bain-marie à consistance sirupeuse, afin d'expulser l'acide en excès, et au résidu on ajoute avec précaution une quantité d'eau froide juste suffisante pour que le perchlorure de fer se dissolve avec une couleur jaune. A la solution froide, non filtrée, on ajoute maintenant peu à peu et en agitant constamment assez de carbonate de calcium pour que la solution prenne une coloration jaune orange, puis 50 à 60 C. C. de solution d'hypochlorite de calcium, ensuite de l'eau bouillante en quantité suffisante pour que la température de la solution soit portée à environ 70°, et immédiatement après 1,2 gr. à 1,6 gr. de carbonate de calcium

¹ D'après les indications de l'auteur, on peut remplacer la solution d'hypochlorite de calcium par une solution aqueuse saturée de brome; cependant, en me servant de cette dernière, j'ai obtenu de moins bons résultats.

² *Pattinson* emploie à la place de cette solution une solution de pyrochromate de potassium (bichromate de potassium).

(lorsque les solutions sont riches en fer on en ajoute plus, lorsqu'elles sont pauvres on en ajoute moins), que l'on a pesé d'avance. Un léger excès de carbonate de calcium est nécessaire ; c'est pourquoi, après avoir agité le liquide avec soin, on observe s'il reste encore au fond du vase quelques particules de ce corps et, s'il n'en est pas ainsi, on en ajoute encore avec précaution de petites quantités, mais en évitant autant que possible un trop grand excès. Tout le fer et tout le manganèse sont ainsi précipités. Le liquide, qui doit dégager une odeur de chlore bien évidente, est agité encore pendant quelques minutes, jusqu'à cessation du dégagement de l'acide carbonique ; on laisse alors le précipité se déposer, on filtre et on lave avec de l'eau chaude ou froide, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne présente plus la réaction du chlore libre (on l'essaie avec une goutte de solution d'iodure de potassium mélangée d'amidon) ; le lavage est ordinairement terminé au bout de 15 à 20 minutes. On introduit le précipité lavé avec le filtre dans le gobelet de verre où s'est effectuée la précipitation et qui ordinairement renferme encore, adhérentes à ses parois, de petites quantités du précipité, et on ajoute 40 à 50 C. C. de la solution de sulfate de protoxyde de fer mesurés avec une pipette. En quelques minutes, la dissolution est complète et le bioxyde de manganèse réduit en oxydule. On étend la solution avec deux ou trois fois son volume d'eau et avec la solution de caméléon préparée d'avance on titre à l'aide d'une burette. La présence du filtre ne nuit pas sensiblement à l'exactitude du dosage. On traite de la même manière par la solution de caméléon un volume de la solution de sulfate de protoxyde de fer exactement égal à celui qui a été employé pour la dissolution du précipité ; la différence des centimètres cubes employés dans les deux cas indique la quantité de fer qui a servi pour la réduction du bioxyde de manganèse et par suite aussi, d'après ce qui a été dit précédemment, la quantité de manganèse. Pour 40 C. C. de la solution de fer préparée d'après les indications précédentes, il faut environ 46 C. C. de la solution de caméléon préparée comme il a été dit page 180.

Dosage du manganèse dans le manganèse brut, la fonte et le fer malléable. — Dans de l'acide chlorhydrique additionné d'acide azotique, on dissout une quantité de manganèse suffisante pour que la solution contienne 0,10 gr. à 0,15 gr. de manganèse, et si c'est nécessaire, pour augmenter la teneur en fer, un peu de solution de perchlorure de fer ; des fontes miroitantes avec 10 à 25 pour 100 de manganèse on dissout 0,5 gr., des fontes ordinaires 1 à 2 gr., du fer malléable 3 gr. Les solutions sont traitées comme il a été dit précédemment ; on emploie pour la précipitation 1,2 gr. à 2,3 gr. de carbonate de calcium suivant la quantité de fer présente. Cependant, lorsqu'on a affaire à des solutions riches en fer, on ajoute, avant la solution d'hypochlorite de calcium, 1 gr. du carbonate, puis plus tard le reste, c'est-à-dire encore 1,3 gr. ; on évite ainsi le dégagement tumultueux de l'acide carbonique qui, en entraînant trop rapidement le chlore, empêche ce dernier d'exercer son action oxydante.

2. DES ESSAIS MÉTALLURGIQUES EN GÉNÉRAL (ceux de fer exceptés).

Généralités. — L'examen analytique des *minerais* qui doivent être mis en œuvre, ainsi que des *produits intermédiaires* formés pendant la fabrication, offre pour la conduite rationnelle des usines métallurgiques une importance capitale, surtout lorsque, par suite de la nature du minerai, les procédés d'extraction de différents métaux importants au point de vue industriel se relient les uns aux autres. Dans les grandes usines, il y a, outre les laboratoires proprement dits, dans lesquels on suit les différentes phases de la fabrication, les opérations du grillage et de la fusion, un grand laboratoire particulier où l'on effectue l'essai des minerais (la détermination de leur valeur lors de l'achat, etc.), ainsi que les travaux analytiques plus complets et plus longs que nécessite la fabrication. Les essais des minerais et des produits métallurgiques se bornent généralement à un dosage aussi exact que possible des métaux utilisables industriellement qui s'y trouvent contenus. Des analyses complètes sont plus rarement nécessaires; mais elles le deviennent lorsque, par exemple, il s'agit de mettre en œuvre des minerais de nouveaux gisements ou d'appliquer de nouveaux procédés métallurgiques; on analyse parfois aussi les *produits*, surtout l'argent, le plomb et le cuivre, avant de les livrer au commerce, et alors on détermine avec le plus grand soin possible la quantité de certains éléments qui souvent ne se trouvent qu'en proportions extrêmement faibles, en se servant de tous les moyens dont dispose actuellement la chimie analytique. En outre, dans quelques usines, pour contrôler la marche de la fabrication, on prélève régulièrement pendant un certain temps (par exemple pendant six mois) des échantillons des produits intermédiaires et des produits proprement dits, que l'on analyse ensuite avec soin.

Prise de l'échantillon moyen. — Les essais doivent toujours être précédés d'opérations préliminaires, dont la bonne exécution est une condition essentielle de l'exactitude du résultat. Les matières que l'on soumet à l'essai ne sont pas homogènes; pour les minerais, le défaut d'homogénéité est immédiatement reconnaissable, et les mattes et les alliages eux-mêmes présentent souvent en différents points une composition inégale. Il résulte de là que de la quantité qui doit être soumise à l'essai il faut prendre un échantillon dont la composition se rapproche le plus possible de la composition moyenne de la masse tout entière. La prise d'un pareil échantillon moyen est soumise à des règles particulières dans les différents cas qui peuvent se présenter; néanmoins il est souvent difficile d'obtenir des échantillons moyens satisfaisants, de sorte que le défaut de concordance dans les résultats de différents essais d'une seule et même substance doit être fréquemment attribué à l'inexactitude de la prise de l'échantillon. Les méthodes à suivre pour prendre l'échantillon varient évidemment avec la nature de la substance; les minerais en morceaux ou sous forme de schlichs exigent un traitement autre que les produits métallurgiques fondus (mattes, métaux). La prise de l'échantillon moyen des minerais pulvérisés ou concassés (*schlichs*) est extrêmement simple. De chaque augette que l'on porte sur la balance ou de chaque pesée on prend à l'aide d'une cuiller une quantité à peu près égale, on

étend en une couche uniforme sur une surface plane la matière ainsi prélevée et on en prend de petites quantités dans le sens de la longueur, de la largeur et de la diagonale; on procède de la même manière avec la masse ainsi réduite, jusqu'à ce qu'on ait obtenu une quantité suffisante pour les analyses, et l'on réduit cette quantité en une poudre très fine. La difficulté d'obtenir des échantillons moyens exacts s'accroît avec la grosseur des morceaux dont se compose le minerai. Si le tas est formé de *gros morceaux*, on y pratique des tranchées dans un nombre de points aussi grand que possible et l'on prend dans chacune des morceaux aussi nombreux que possible, on bocarde la masse prélevée et la met en un tas, dont on prend la moitié, et l'on continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait obtenu un échantillon pas trop volumineux. Ou bien on procède de la manière suivante: On coupe le tas avec une pelle dans deux directions se croisant à angle droit, de temps en temps et à des intervalles réguliers on met de côté une pelletée du minerai, que l'on concasse à l'aide d'un marteau, on mêle bien les fragments obtenus, on en prend quelques pelletées, on concasse de nouveau celles-ci et après avoir bien mélangé la masse on en prélève une petite quantité, qu'enfin on réduit en une poudre fine, dont on se sert pour l'essai.

Lorsqu'il s'agit de *substances fondues* (scories, mattes, métaux), on puise l'échantillon à l'aide d'une cuiller munie d'un manche et on le verse dans une capsule en terre plate ou scorificatoire (scories, plomb d'œuvre) ou bien dans de l'eau et l'on essaie les grenailles ainsi obtenues (argent d'éclair, cuivre noir, alliages monétaires). Si ce sont des métaux solides malléables et des alliages en lingots que l'on a à essayer, on enlève en différents points du lingot à l'aide d'une gouge des copeaux du métal ou *peuilles* (argent, or, etc.) ou bien on y pratique à l'aide d'un foret (*échantillon par forage*) un certain nombre de trous (métaux moins nobles). Les différentes peuilles obtenues sont fondues en un régule, que l'on soumet ensuite à l'essai ou que l'on réduit sur une enclume polie en lamelles minces, qu'avec des ciseaux on coupe en petits morceaux; chaque morceau est alors essayé séparément et on prend la moyenne des résultats obtenus. Les copeaux de foret, pris en différents points du lingot à l'aide d'un instrument de forme convenable, sont employés immédiatement pour l'essai.

Pulvérisation des échantillons. — Dans presque tous les cas il est nécessaire que l'échantillon soumis à l'essai soit réduit en une poudre très fine; si la substance contient des métaux ou d'autres corps qui ne peuvent pas être pulvérisés, on isole ces corps par tamisage, on détermine la proportion entre la partie restée sur le tamis et la poudre qui l'a traversé et l'on essaie séparément la poudre et les particules non pulvérisables.

Détermination de l'humidité. — Pour que l'on puisse, avec les résultats des essais des minerais, calculer la teneur en métal dans toute la quantité qui doit être mise en œuvre ou vendue, il est nécessaire de connaître la *teneur en humidité* des minerais, laquelle varie avec le mode d'extraction ou de conservation. Pour déterminer la teneur en humidité, on procède de la manière suivante: dans une capsule en porcelaine (une capsule en tôle est moins convenable) on chauffe à 100 ou 120° une quantité pesée du minerai, jusqu'à ce qu'il ne se condense plus de vapeur d'eau sur une plaque de verre froide placée au-dessus, ou jusqu'à

ce que deux pesées consécutives, faites à de courts intervalles, ne présentent pas de différence de poids ¹.

Anciennes méthodes d'essai.— Jusqu'à une époque encore récente, le laboratoire de l'essayeur présentait des dispositions qui s'éloignaient beaucoup de celles des laboratoires de chimie ordinaires. Avant que la chimie analytique ait acquis le degré de perfectionnement qu'elle présente aujourd'hui, on y employait pour la détermination de la teneur en métal des minerais des méthodes particulières, qui consistaient à imiter autant que possible en petit le procédé suivi en grand pour l'extraction du métal ; par des opérations de grillage, de fusion et de réduction effectuées dans des creusets on séparait un régule métallique, que l'on pesait. Ces méthodes, les essais proprement dits, ont acquis ultérieurement un grand degré de perfection pour plusieurs métaux, principalement pour l'argent, l'or, le plomb, et aussi, sous une forme modifiée, pour le nickel et le cobalt, et encore aujourd'hui elles sont souvent préférées aux essais par voie humide, surtout parce qu'elles n'exigent pour leur application que des moyens très simples et qu'elles donnent des résultats très rapides et suffisamment exacts pour la pratique. Dans quelques cas, comme pour le dosage de l'argent dans les minerais et les produits métallurgiques fondus, l'essai par voie sèche est même le seul applicable ; il permet de doser exactement l'argent même dans des minerais dont la teneur en argent est si faible qu'à l'aide de la voie humide ce métal ne peut être découvert ou seulement avec beaucoup de difficulté. Cependant, dans la plupart des cas, les résultats que donnent les essais par voie sèche sont beaucoup moins exacts que ceux que l'on obtient par voie humide ; l'inexactitude des méthodes est généralement compensée par la grande habitude des personnes qui s'occupent des essais et par l'emploi de corrections dont la valeur est fixée empiriquement. Comme en outre on ne dose jamais dans la substance essayée qu'un seul élément, d'après une seule et même méthode, dont les détails sont soumis à des règles spéciales, les résultats offrent toujours dans un grand nombre de cas une exactitude relative très souvent suffisante. Mais le principal avantage des essais par voie sèche devrait être recherché dans cette circonstance, qu'ils permettent au métallurgiste de tirer en même temps des conclusions sur la manière dont les minerais, seuls ou mélangés avec des fondants de toute sorte, se comportent au feu, et par suite de donner au traitement en grand une direction convenable. La préférence accordée à ces méthodes sur les procédés par voie humide est due fréquemment à ce qu'on tient moins à déterminer la teneur réelle du minerai en le métal à extraire, qu'à savoir quelle quantité de ce dernier peut en être retirée, et c'est précisément cette quantité qui est déterminée au moyen de l'essai par voie sèche. Cependant il semble qu'on devrait se demander si les inexactitudes des essais sont toujours en connexion intime avec les pertes inévitables qu'entraînent les opérations métallurgiques et si, abstraction faite de cela, l'avantage que doit posséder l'essai par voie sèche sur la détermination de la teneur absolue du minerai n'est pas très évident.

Essais au chalumeau.— Lorsque *Harkort* et ensuite *Plattner* eurent montré qu'à l'aide du chalumeau on peut aussi effectuer des déterminations quantitatives,

¹ Voyez *BALLING, Manuel de l'art de l'Essayeur*, traduit par *L. GAUTIER*, p. 128. Paris, 1881.

ce petit instrument est devenu un important moyen d'essai pour le métallurgiste. Les essais au chalumeau, dont *Plattner* a enrichi la chimie docimastique, sont basés sur l'idée d'effectuer, à l'aide d'un appareil aussi simple que possible et cependant suffisant, toutes les opérations que comporte la docimastie. C'est pourquoi *Plattner*, dans les méthodes qu'il a imaginées, a supprimé tous les appareils un peu compliqués qui se trouvent dans les laboratoires bien montés, tels que les fourneaux, les soufflets, etc. ; il se sert simplement comme source de chaleur de la petite lampe employée pour le chalumeau. Sous ce point de vue les essais au chalumeau conservent toujours leur valeur dans les cas appropriés ; ils exigent de l'exercice et de l'habileté, mais fréquemment ils donnent des résultats utiles dans le plus bref délai possible.

Appareils. — Pour l'exécution des essais par voie sèche, le laboratoire de l'essayeur renferme, indépendamment des appareils et ustensiles d'ailleurs en usage dans les laboratoires de chimie, un plus grand nombre de balances, de fourneaux, de creusets, etc., spécialement employés pour les essais. Comme une description détaillée de ces appareils dépasserait les limites de ce livre, nous renverrons le lecteur aux ouvrages de *C. Balling*¹ et de *A. Terreil*².

Balances et poids. — On se sert de préférence d'une balance d'analyse ordinaire bien sensible ; pour les essais au chalumeau et ceux dans lesquels on a à peser de très petites quantités, on emploie des balances particulières, qui, avec une faible charge (5 gr. au plus), possèdent une grande sensibilité (au moins 0,0002 gr.). Pour peser les réactifs, on se sert de balances à tare simple d'une moindre sensibilité. Les poids qui actuellement sont le plus en usage, sont les poids français, divisés d'après le système décimal, c'est-à-dire les multiples et les sous-multiples du gramme, et pour les essais on prend ordinairement de 5 à 10 gr. des minerais ou des alliages.

Fourneaux et creusets. — Les appareils les plus importants du laboratoire de

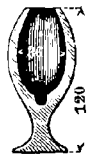


Fig. 90. Tute.



Fig. 91. Coupelle.



Fig. 92. Têt à rotir.

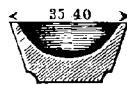


Fig. 93. Scorificatoire.

l'essayeur sont les *fourneaux*, dont plusieurs espèces sont en usage : fourneaux à vent, fourneaux à moufle et fourneaux à soufflet. Les vases dans lesquels sont effectuées les opérations de fusion sont les *creusets* ordinaires en fer, en terre réfractaire, en argile ou faits avec un mélange de graphite et d'argile ; mais on emploie aussi beaucoup des vases de formes particulières, appropriés spécialement à certains usages ; tels sont entre autres les *tutes* (fig. 90), les *coupelles* (fig. 91) pour les essais d'argent, qui sont faites avec de la cendre d'os dans des moules à l'aide d'une étampe de forme particulière (le moine et la nonne), les

¹ *Manuel de l'art de l'Essayeur*, traduit de l'allemand par L. GAUTIER. Paris, 1884.

² *Traité des essais au chalumeau*, Paris, 1875.

têts à rôtir (fig. 92) et les *scorificatoires* (fig. 93), etc. On a en outre besoin pour les essais : de pinces à creusets, de plaques à mouler, de cuillers (d'une capacité déterminée, afin de pouvoir prendre immédiatement la quantité nécessaire du fondant), de lingotières en fonte pour couler les masses fondues, etc.

Réactifs. — On emploie comme réactifs : 1° Pour la *réduction* : le charbon (charbon de bois pulvérisé, charbon de sucre, graphite, anthracite), le cyanure de potassium, le prussiate jaune de potasse déshydraté, le fer (fil et limaille), le zinc, le flux noir (mélange intime de carbonate de potassium et de charbon, que l'on prépare en calcinant un mélange de 1 partie de salpêtre et de 3 parties de crème de tartre brute) ou, à sa place, un mélange de carbonate de potassium et de farine ; 2° pour l'*oxydation* : le salpêtre ; 3° pour la *scorification* : le verre, le carbonate de potassium, le carbonate de sodium calciné, la chaux (marbre calciné), la litharge, les battitures de fer, comme fondants basiques ; le verre, le borax fondu, le sel de phosphore, le quartz comme fondants acides ; 4° pour la dissolution ou comme *flux* : le sel marin, le verre, le spath fluor, la cryolithe ; 5° pour la *concentration de certains métaux* : l'arsenic, le plomb chimiquement pur, l'argent chimiquement pur.

Nouvelles méthodes d'essai. — Par suite des progrès réalisés dans ces derniers temps par la chimie analytique, un grand nombre d'anciennes méthodes imparfaites ont déjà été abandonnées et remplacées par des méthodes par voie humide. Il est aisé de comprendre que l'on ait tout d'abord dirigé son attention sur cette partie de la chimie analytique, l'analyse volumétrique, qui a surtout subi de nombreux perfectionnements dans ces dernières années et qui poursuit le même but que les anciennes méthodes d'essai, c'est-à-dire la détermination de la teneur en métal dans le temps le plus court possible et à l'aide des moyens aussi simples que possible.

Méthodes volumétriques. — Nous devons à *Gay-Lussac* la plus ancienne méthode volumétrique ; elle concerne le dosage de l'argent. Sous la forme perfectionnée que l'auteur lui a donnée dès le début, elle a été rapidement adoptée avec quelques modifications peu importantes, et aujourd'hui encore c'est cette méthode qui est employée de préférence à toute autre, principalement dans les hôtels de monnaies, à cause des résultats extrêmement exacts qu'elle fournit. Plus tard, lorsque l'exactitude du dosage volumétrique du fer, imaginé par *Margueritte*, eut été reconnue (voyez page 180), on employa aussi des méthodes volumétriques pour d'autres métaux, notamment pour le cuivre et le zinc. Ordinairement, les liqueurs titrées sont préparées de façon que 100 C.C. de la solution indiquent 1 gr. ou une autre quantité constante du métal à doser ; si pour l'expérience on pèse exactement 1 gr. (ou la quantité constante) de la substance à essayer, le nombre des centimètres cubes employés fait connaître immédiatement combien la substance renferme pour 100 du corps à doser. Seulement, lorsque les dosages volumétriques sont faits isolément ou que la solution normale est employée à différents usages, on préfère lui donner une concentration quelconque (qui naturellement doit être dans les limites convenables pour l'expérience), qui est fixée par une expérience particulière, et déterminer la teneur centésimale par le calcul. Pour beaucoup de métaux, pour lesquels la méthode volumétrique conviendrait tout particulièrement, comme l'étain, le nickel, le plomb, etc., l'in-

roduction de cette méthode dans la pratique offre cet inconvénient, que la transformation des minerais en la solution convenable pour le titrage est une opération très longue, de sorte que par la voie sèche on arrive beaucoup plus rapidement au but.

Méthodes colorimétriques. — Pour le dosage du *cuivre*, notamment dans les minerais et les produits d'usines très pauvres, on se sert dans un grand nombre d'établissements d'une méthode dans laquelle la teneur en cuivre est déterminée d'après l'intensité de la coloration que possède la solution préparée et traitée suivant certaines règles.

Méthodes électrolytiques. — Dans ces derniers temps, on a imaginé une méthode d'essai qui permet de doser un grand nombre de métaux avec une très grande exactitude, facilement et en un temps relativement court. Cette méthode, qui a pris naissance dans le Mansfeld, à la suite de la proposition d'un prix faite par la direction supérieure des mines et des usines du Mansfeld, est basée sur la séparation électrolytique des métaux. Destinée primitivement au dosage du cuivre, la méthode a été employée avec succès pour le dosage d'autres métaux, le nickel et le cobalt, et des expériences récentes font pressentir qu'il sera également possible de doser exactement par voie électrolytique le plomb, le manganèse, le zinc et le cadmium.

Combinaison de la voie sèche et de la voie humide. — Les méthodes pondérales proprement dites, qui reposent sur la séparation des métaux sous forme de combinaisons insolubles et la pesée de celles-ci, ne sont généralement employées, parce qu'elles exigent beaucoup de temps, que dans les analyses complètes des minerais et produits métallurgiques, les analyses de contrôle et en général lorsqu'il s'agit d'obtenir des résultats très exacts. Cependant, on a reconnu que lorsqu'on a affaire à des substances de composition complexe, la voie sèche seule ne donne pas des résultats satisfaisants, si l'on n'a pas recours, du moins dans une certaine mesure, à la voie humide. Dans ce cas, on procède de la manière suivante : la substance à doser est séparée par voie humide des métaux qui l'accompagnent ou des autres substances nuisibles à l'expérience et elle est traitée par voie sèche, c'est-à-dire que le métal en est isolé par fusion (ce que l'on fait par exemple pour le plomb), ou bien le culot métallique impur obtenu par voie sèche est essayé par voie humide (étain, nickel, argent, or).

3. CUIVRE.

Généralités. Minerais. — Les minerais qui sont apportés à l'usine sont, suivant leur constitution, essayés seulement pour cuivre ou, s'ils renferment d'autres métaux utilisables industriellement, la quantité de ceux-ci est aussi déterminée. Les minerais très pauvres sont essayés pour argent, afin de savoir s'ils méritent d'être fondus. En outre, on effectue fréquemment des dosages de soufre, notamment lorsque la fabrication de l'acide sulfurique est faite en même que le grillage. La *gangue* qui accompagne les minerais n'est analysée que dans des cas rares ; comme on connaît sa composition qualitative, une évaluation ap-

proximative de sa quantité donne généralement des renseignements suffisants pour la composition du lit de fusion. Les minerais sont triés d'après leur teneur en cuivre, en gangue et en autres métaux et ensuite soumis aux opérations métallurgiques qui conviennent à chaque espèce.

Fabrication. — Dans les différentes phases de la fabrication on ne fait généralement que des déterminations de la teneur en cuivre ; l'augmentation de celle-ci est vérifiée par l'essai des mattes, des produits du grillage, du cuivre noir. Ordinairement on n'a pas l'habitude d'effectuer des dosages de soufre en vue du contrôle du *grillage*. Lorsqu'on obtient une matte de concentration argentifère, on détermine la quantité d'argent qu'elle renferme ; dans ce cas, il faut donner une attention toute particulière à la fonte de concentration, afin d'arriver au degré de concentration convenable pour l'extraction de l'argent. Comme l'expérience a montré que les mattes avec une teneur en cuivre de 65 pour 100 sont les plus convenables pour la désargentation et que le poids spécifique de la matte augmente avec la teneur en cuivre, dans le Mansfeld, par exemple, on contrôle la fonte de concentration en déterminant la densité de la matte (la teneur en cuivre mentionnée plus haut correspond à un poids spécifique de 5,5.). Les opérations du *raffinage* exigent une attention toute particulière. A des intervalles très rapprochés on prend, à l'aide d'un morceau de fer pointu ou d'une cuiller, des échantillons de la masse fondue ; la couleur, l'éclat, la fragilité de l'échantillon et la manière dont il se comporte lorsqu'on l'éteint dans l'eau et qu'on le laisse se solidifier lentement permettent de juger si le raffinage approche de sa fin ou si au contraire le produit est déjà surraffiné.

Produit. — Généralement, on se rend compte de la qualité du *cuivre* d'après ses propriétés physiques extérieures ; la cassure et la résistance qu'une baguette d'un diamètre déterminé offre à la rupture lorsqu'on la courbe sont les principaux points d'appui sur lesquels on se base pour apprécier la valeur du cuivre. Mais fréquemment aussi on l'analyse avec un soin particulier en déterminant tous les éléments qui ne s'y rencontrent qu'en petite quantité, mais qui cependant ont une très grande influence sur ses propriétés. On détermine la teneur en cuivre des scories d'après des méthodes aussi simples que possible (généralement d'après des méthodes colorimétriques) ; si cette teneur dépasse 1 pour 100, on les soumet à la refonte.

Les méthodes qui sont employées pour la détermination de la teneur des minerais en plomb, argent, zinc, etc., seront décrites lorsqu'il sera question de ces métaux. Voyez aussi l'appendice à ce chapitre.

Matières premières ; minerais de cuivre.

Dosage du cuivre. — Indépendamment des anciennes méthodes par voie sèche, on emploie avec succès pour la détermination de la teneur en cuivre, un grand nombre de méthodes volumétriques et pondérales. Les essais par voie sèche sont compliqués et donnent des résultats inexacts ; on leur substitue de plus en plus les méthodes par voie humide, généralement aussi rapides et d'une exécution aussi facile.

Essais par voie sèche. — On distingue deux méthodes d'essai par voie sèche, la méthode allemande et la méthode anglaise, qui sont des imitations des procédés suivis en Allemagne et en Angleterre pour l'extraction du cuivre. Aux méthodes par voie sèche se rattache aussi l'essai au chalumeau indiqué par *Plattner*, qui donne des résultats exacts, mais qui cependant exige une grande habitude et beaucoup d'habileté.

1. *Méthode allemande.* — Le minerai est soumis à trois opérations successives, le grillage, la fonte pour cuivre noir et le raffinage de ce dernier. Sur un têt à rôtir frotté avec de la craie rouge ou blanche et placé dans un moufle chauffé au rouge, on grille pendant plusieurs heures 5 gr. du minerai mélangé avec un quart de son poids de poudre de graphite purifié. Une partie du soufre se dégage sous forme d'acide sulfureux, tandis que l'autre portion des sulfures métalliques est transformée en sulfates, qui à une température plus élevée perdent leur acide sulfurique et sont convertis en oxydes. Comme la volatilisation de l'arsenic et de l'antimoine n'est qu'incomplète, il faut, si ces deux corps se trouvent en grande quantité, broyer encore une fois la substance et la mélanger avec du charbon de bois, qui réduit en arséniures et en antimoniures métalliques les arséniates et les antimoniates formés, puis griller de nouveau ; du reste, s'il reste une petite quantité d'arsenic ou d'antimoine, cela n'offre aucun inconvénient, mais favorable au contraire la séparation ultérieure du cuivre. Pour éliminer les dernières traces d'acide sulfurique, on ajoute un peu de carbonate d'ammonium. Lorsqu'on a affaire à des minerais sulfurés très pauvres, on en fond d'abord pour matte une grande quantité avec addition de flux (parties égales de verre et de borax) et de farine, puis on grille la matte comme il vient d'être dit. Si les minerais ne renferment que peu de fer (pyrite), on ajoute à la masse 15 à 20 pour 100 de pyrite de fer, afin d'empêcher la scorification ultérieure du cuivre. Il est évident que pour les minerais oxydés exempts de soufre l'opération du grillage devient inutile ; on les fond immédiatement pour cuivre noir.

Pour produire le cuivre noir, on mélange intimement l'échantillon grillé avec 12 à 15 gr. d'un mélange de 4 parties de carbonate de potassium, de 1 partie de farine et d'un peu de colophane, et un fondant, verre ou borax suivant la nature du minerai, on introduit le tout dans une tute, on couvre le mélange avec une couche de sel marin (exempt de sulfates), sur lequel on place un petit morceau de charbon de bois, et l'on chauffe dans un fourneau à vent pendant une $\frac{1}{2}$ heure à $\frac{3}{4}$ d'heure. Si les minerais sont exempts de plomb et d'antimoine, on ajoute une petite quantité de litharge sans cuivre ou d'oxyde d'antimoine, afin de faciliter la réunion du cuivre en un globule. Dans cette fusion, le cuivre est réduit, tandis que les autres oxydes, surtout l'oxyde de fer, se scorifient. Les scories formées doivent, si l'opération est réussie, offrir une couleur verte ou noire ; si, après le grillage, il était resté du soufre (ou de l'acide sulfurique) dans la masse, il se forme au-dessous de la scorie une matte contenant du sulfure de cuivre, ce qui rend l'essai inexact.

Comme le cuivre noir obtenu en grand, le globule résultant de la fusion n'est pas encore du cuivre pur ; il renferme des métaux étrangers et il doit en être débarrassé par le raffinage, qui est une fusion oxydante avec du flux. On place le globule de cuivre avec du borax sur un têt à affiner, que l'on chauffe au rouge

intense au contact de l'air ; lorsque le globule est fondu, il est animé d'un mouvement giratoire et lorsque ce mouvement cesse et qu'en même temps le cuivre offre une couleur vert de mer, on retire le têt du fourneau et on le refroidit rapidement avec de l'eau. On pèse le bouton de cuivre. Des pertes inévitables se produisent dans cette opération par suite de l'oxydation d'une petite quantité de cuivre qui passe dans la scorie (environ 1/10 du poids du cuivre); on détermine ces pertes une fois pour toutes et on en tient compte, ou mieux encore on les détermine dans chaque cas particulier par une expérience de contrôle effectuée en même temps avec du cuivre pur. Plus le minerai est pauvre, plus il renferme de métaux étrangers, moins les résultats sont exacts. Voyez aussi BALLING, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, traduit par L. GAUTIER, 1881, page 298.

2. *Méthode anglaise.* — La méthode anglaise comprend, comme le procédé anglais d'extraction du cuivre, un grand nombre d'opérations; elle a subi plusieurs modifications; voici, en résumé, quelles sont les opérations successives qu'elle nécessite : *a. Grillage*; il a lieu dans un creuset ouvert placé dans un fourneau à vent chauffé au coke et il n'est pas poussé très loin. *b. Fonte pour matte*; le minerai grillé est fondu dans le même creuset sous une couverture de sel marin après avoir été mélangé avec des fondants (borax, verre, chaux, spath fluor), du flux noir et du soufre (si le minerai ne renferme pas une quantité suffisante de ce dernier). On obtient une scorie et une matte fondue, consistant essentiellement en sulfure de cuivre et sulfure de fer et renfermant environ 50 pour 100 de cuivre. *c. Grillage de la matte*; on sépare la matte avec soin de la scorie, on la broie dans un mortier et ensuite on la grille aussi complètement que possible dans un creuset un peu incliné chauffé dans le four à vent. *d. Fonte pour cuivre noir*; dans un creuset chauffé fortement, on fond la matte grillée sous une couverture de sel après l'avoir mélangée avec des fondants et on la coule dans une lingotière; comme fondants, on emploie surtout la crème de tartre, ainsi que le borax et le verre. Les minerais oxydés exempts de soufre sont fondus directement pour cuivre noir, après avoir été additionnés, si c'est nécessaire, de chaux et de peroxyde de fer, de borax et de crème de tartre. *e. Raffinage*; on fond le cuivre noir obtenu d'abord seul dans un creuset chauffé au rouge jusqu'à ce qu'il offre une surface claire et brillante et qu'il répande une lumière verte. Après une addition d'un peu de flux blanc et de sel marin sec, on retire le creuset du feu au bout de quelques minutes et l'on vide son contenu dans la lingotière. La couleur et la malléabilité indiquent si l'opération est bien réussie; s'il n'en est pas ainsi, il faut la recommencer. *f. Fonte des scories.* Les scories obtenues dans toutes les opérations renferment toujours un peu de cuivre, surtout celles du raffinage; on les rassemble, on les pulvérise et on les fond avec de la crème de tartre et du charbon ou d'autres fondants réducteurs. On ajoute au cuivre obtenu précédemment les grains de cuivre provenant de cette opération (lesquels, si leur quantité est un peu considérable, doivent d'abord être raffinés). Voyez pour la description détaillée de cette méthode : BALLING, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, page 305.

Essais de cuivre par voie humide. — Généralités. — Il existe un grand nombre de bonnes méthodes volumétriques et pondérales, qui permettent au métallurgiste de choisir le procédé le plus convenable pour chaque cas particu-

lier. Les méthodes les plus en usage dans les usines allemandes sont : la *méthode volumétrique par le cyanure de potassium*, le *procédé suédois* modifié et le *procédé par électrolyse*, qui a pris naissance dans le Mansfeld et est ensuite devenu d'une application générale.

Désagrégation de la substance. — La première opération, qui est commune à tous les essais par voie humide, consiste à faire entrer en dissolution le cuivre de la substance à essayer. Le procédé à employer pour cela est soumis dans les différentes usines à des règles particulières suivant le but de la méthode choisie ; il faut avant toutes choses qu'il permette de dissoudre complètement et aussi rapidement que possible le cuivre contenu dans le minerai, et c'est la dissolution ainsi préparée qui est ensuite soumise à l'essai. La méthode suivante, indiquée par *Mohr*, est applicable à presque tous les cas et donne de bons résultats. Dans une capsule de porcelaine profonde et couverte on chauffe le minerai réduit en poudre fine avec de l'acide azotique étendu et un peu d'acide sulfurique, on évapore la masse à sec et on la chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide sulfurique. Si, comme c'est le cas le plus général, la substance à essayer est un minerai pyriteux, il se sépare du soufre, que l'on brûle en chauffant plus fortement la masse desséchée ; on répète plusieurs fois cette opération avec de nouvelles quantités d'acide azotique et d'acide sulfurique, jusqu'à ce que l'aspect du résidu indique que la décomposition du minerai est complète. Fréquemment il est plus simple de retirer du liquide les globules de soufre fondu, de les laver et de les brûler dans un petit creuset en porcelaine ; on ajoute ensuite la cendre à la dissolution ou, si elle adhère fortement au vase, on la dissout d'abord avec un peu d'acide. Après refroidissement, on humecte la masse sèche avec de l'acide sulfurique, on laisse reposer pendant quelque temps et ensuite on fait bouillir avec de l'eau distillée. La solution filtrée renferme sous forme de sulfate tout le cuivre du minerai. Cette méthode a l'avantage de laisser dans le résidu l'étain et l'antimoine, sous forme d'oxydes insolubles (s'il y a en même temps de l'étain et de l'antimoine, on peut remplacer avec avantage l'acide azotique par l'eau régale), le plomb sous forme de sulfate et la majeure partie du fer sous forme de sulfate de peroxyde basique. Si l'on opère de la même manière en n'employant pas d'acide sulfurique, on obtient le cuivre en dissolution sous forme d'azotate et l'on évite alors l'évaporation gênante et quelquefois longue de l'acide sulfurique en excès, mais lors de l'essai subséquent il faut tenir compte de la présence possible du plomb. On peut éliminer le bitume des schistes bitumineux cuprifères (minerais du Mansfeld), en les soumettant au grillage ; dans cette opération, une partie du soufre est en même temps brûlée et la majeure partie du fer transformée en peroxyde insoluble. On traite ensuite la masse grillée comme précédemment. Quelques méthodes spéciales de désagrégation, qui conviennent particulièrement pour certains essais, seront décrites à propos de ces derniers.

1. — MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES.

a. Méthode par le sulfure de sodium, d'après Pelouze. — La solution contenant le cuivre est sursaturée par l'hydroxyde d'ammonium. S'il se produit un

précipité (consistant généralement en hydroxyde de fer), on le sépare par le filtre, on le lave un peu, on le redissout dans l'acide chlorhydrique et on précipite de nouveau ; s'il y a de grandes quantités de fer, il faut répéter la dissolution dans l'acide chlorhydrique et la précipitation par l'hydroxyde d'ammonium, jusqu'à ce que le liquide filtré ammoniacal soit complètement incolore. La solution ammoniacale de cuivre, à laquelle on a ajouté les liquides séparés par filtration de l'hydroxyde de fer précipité, est ensuite titrée à chaud, jusqu'à précipitation complète du cuivre, avec une solution de sulfure de sodium de richesse connue. Avec un peu d'habitude on reconnaît la fin de la réaction à la disparition de la couleur bleue de la dissolution ; mais généralement on constate la précipitation par un essai à la touche. On se sert pour cela d'un papier imprégné d'une solution alcaline de plomb (qui est noirci lorsque la liqueur renferme un excès de sulfure de sodium) ou d'un papier recouvert d'un enduit de sulfure de zinc humide (qui, tant qu'il y a du cuivre en dissolution, est noirci par suite de la formation du sulfure de cuivre). Si l'on opère à froid, le sulfure de cuivre se précipite dans un état de division extrême, il se dépose difficilement et est facilement oxydable ; c'est pourquoi il vaut mieux maintenir le liquide à une température de 60 à 80°, à laquelle se sépare un oxysulfure de la composition $5\text{CuS}, \text{CuO}$, très stable et se déposant facilement. Si l'on a employé un grand excès d'hydroxyde d'ammonium, on peut chauffer le liquide à l'ébullition, la température ne s'élève pas alors au-dessus de 80°.

Pour *préparer la solution de sulfure de sodium*, on partage en deux portions à peu près égales une solution d'hydroxyde de sodium ; on sature l'une (celle qui est un peu plus petite) avec de l'hydrogène sulfuré, puis on y ajoute l'autre ; on donne à la solution une concentration telle que 1 C.C. corresponde à environ 0,01 gr. de cuivre. Pour la *fixation du titre*, qui du reste doit être répétée chaque jour, on dissout dans l'acide azotique 10 gr. de cuivre très pur (le mieux est de prendre du cuivre précipité par l'électricité) ; de la solution étendue à 1 litre on mesure 30 à 50 C.C., on les sursature par l'hydroxyde d'ammonium et l'on titre à 60 ou 80° ; l'expérience doit être répétée au moins deux fois. Il est évident que lors des essais il faut se tenir dans les mêmes conditions (de température) que lors de la fixation du titre ; en outre, il est convenable de toujours employer des quantités mesurées d'hydroxyde d'ammonium, qui soient proportionnelles à la teneur approximative en cuivre.

Parmi les métaux étrangers, l'étain, l'antimoine et le plomb sont généralement déjà séparés lors de la dissolution de la substance (voyez plus haut), mais dans tous les cas, comme le fer, lors de la sursaturation avec l'hydroxyde d'ammonium. L'argent peut être facilement éliminé par un peu d'acide chlorhydrique. La présence de l'arsenic nuit au résultat de l'expérience ; il ne peut être éliminé de la dissolution que par des opérations analytiques compliquées. Le nickel, le cobalt et le zinc ne sont précipités par le sulfure de sodium qu'après la séparation complète du cuivre. Si ces métaux sont présents, il faut employer le papier au sulfure de zinc pour reconnaître la fin de la réaction. Il résulte d'expériences récentes que, lorsque le zinc est présent, on trouve toujours à l'aide de cette méthode une teneur en cuivre de 2 pour 100 supérieure à la teneur réelle.

La méthode de *Pelouze*, autrefois généralement répandue, a été remplacée dans ces derniers temps par des procédés meilleurs, elle est cependant encore employée, notamment dans les usines anglaises.

b. Méthode par le cyanure de potassium, d'après Parkes. — Cette méthode est basée sur la décoloration des solutions ammoniacales de cuivre par le cyanure de potassium (par suite de la formation de cyanure de cuivre et de potassium incolore : $\text{CuO} + 5\text{KCy} = \text{CuKCy}^2 + \text{K}_2\text{O} + \text{Cy}$). Le procédé primitif, indiqué par *Parkes*, consistait simplement à titrer jusqu'à disparition de la couleur bleue avec une solution de cyanure de potassium de richesse connue (100 C.C. = 10 gr. de cuivre) la solution azotique du minerai sursaturée par l'hydroxyde d'ammonium (sans tenir aucun compte du précipité qui se formait). L'étain, le plomb, le bismuth, l'antimoine, qui sont séparés pendant la dissolution ou la sursaturation par l'hydroxyde d'ammonium, sont sans influence sur le résultat. La présence de petites quantités d'arsenic n'est pas non plus nuisible. Mais lorsqu'il y en a de grandes quantités il faut, par une addition de mixture de magnésie, les précipiter préalablement de la dissolution sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien (qui, de même que l'hydroxyde de fer précipité, n'a pas besoin d'être séparé par filtration). On élimine l'argent par un peu d'acide chlorhydrique. S'il y a d'autres métaux dont les oxydes resteraient dissous dans la solution ammoniacale (nickel, cobalt, manganèse, zinc), on précipite d'abord le cuivre en solution acide par l'hydrogène sulfuré, après quoi on dissout dans l'acide azotique le sulfure de cuivre séparé par le filtre et lavé (voyez page 266).

Dans cette méthode l'exactitude du résultat est beaucoup influencée par le degré de la dilution du liquide, et surtout par la quantité et la concentration de l'hydroxyde d'ammonium employé pour la sursaturation, ainsi que par les sels ammoniacaux contenus dans la dissolution, parce que le cyanogène mis en liberté pendant la réaction agit sur l'hydroxyde d'ammonium et donne lieu à des métamorphoses compliquées, qui échappent au calcul (il se forme du cyanure d'ammonium, de l'urée, de l'acide oxalique, etc.). C'est pourquoi il est indispensable, lors de la fixation du titre de la solution de cyanure de potassium et des essais, de se tenir autant que possible dans les mêmes conditions, mais surtout de toujours employer pour les sursaturations des quantités d'hydroxyde d'ammonium mesurées, égales ou correspondant à la teneur en cuivre. *Balling* a dressé des tables pour les calculs des résultats ¹.

Modifications du procédé de Parkes d'après Steinbeck. — A cause des inconvénients résultant de la mise en liberté du cyanogène, *Steinbeck* a apporté à la méthode de *Parkes* les modifications suivantes : au moyen du zinc il précipite d'abord le cuivre de la solution chlorhydrique, il dissout le cuivre dans une quantité mesurée d'acide azotique et sature la dissolution par une quantité d'hydroxyde d'ammonium également mesurée. La précipitation du cuivre offre les avantages suivants : de grandes quantités d'oxyde de fer et d'alumine sont éliminées et l'on peut se maintenir dans les mêmes conditions relativement à la proportion du sel ammoniacal (il ne se trouve jamais qu'un seul sel d'ammonium, l'azotate). Le procédé, destiné primitivement pour l'essai des schistes du Mans-

¹ *Manuel de l'art de l'Essayeur*, traduit de l'allemand par L. GAETNER, p. 339. Paris, 1881.

feld¹, comprend trois opérations : 1° l'extraction du cuivre, 2° la séparation du cuivre de la dissolution au moyen du zinc et 3° le titrage du cuivre. Pour extraire le cuivre, on introduit dans un ballon, avec 40 à 50 C. C. d'acide chlorhydrique à 1,16 de densité, 15 gr. de schiste réduit en poudre fine; lorsque l'acide carbonique des carbonates terreux s'est dégagé, on ajoute 6 C. C. d'acide azotique normal composé de volumes égaux d'acide azotique (à 1,2 de densité) et d'eau. Lorsqu'on a affaire à des minerais ne contenant pas de bitume ou à des minerais qui étant très riches en bitume et en soufre ont dû être préalablement grillés, on n'emploie que 1 C. C. de cet acide azotique normal. Après une demi-heure de digestion au bain de sable et une ébullition de 10 à 15 minutes, on filtre pour séparer le résidu essentiellement composé de sable et d'argile; la solution, qui contient tout le cuivre (il en reste dans le résidu tout au plus 0,01 à 0,03 pour 100), tandis que l'acide azotique et les autres combinaisons oxygénées de l'azote en ont été complètement expulsés, est versée dans un gobelet de verre, dans lequel se trouve une lame de platine, sur laquelle on a placé une baguette de zinc du poids de 8 gr. environ (le zinc doit autant que possible être exempt de plomb; cependant une teneur en plomb de 0,1 à 0,3 pour 100 n'offre aucun inconvénient). Une partie du cuivre se dépose sur la lame de platine, l'autre partie flotte dans le liquide; au bout de 30 à 45 minutes, la précipitation du cuivre est achevée. Lorsqu'on a retiré le zinc métallique en excès et séparé le cuivre qui y adhère, on lave celui-ci à plusieurs reprises avec de l'eau; on rassemble l'eau de lavage dans une capsule en porcelaine, au fond de laquelle se dépose encore un peu de cuivre entraîné par l'eau et que l'on ajoute ensuite à l'autre cuivre. On dissout le cuivre lavé dans 8 C. C. d'acide azotique normal et après refroidissement complet on ajoute 10 C. C. d'hydroxyde d'ammonium (composé de 1 volume d'hydroxyde d'ammonium à 0,93 de densité et de 2 volumes d'eau).

Lorsqu'on a affaire à des schistes riches en cuivre (en contenant plus de 6 pour 100), on dissout le cuivre qui en a été extrait dans 16 C. C. d'acide azotique normal, on étend la dissolution à 100 C. C., on la divise en deux parties égales à l'aide d'une pipette de 50 C. C., on mélange chaque partie avec 10 C. C. de l'ammoniaque précédente et l'on titre.

On prépare la solution de cyanure de potassium (dont la teneur, si on emploie du cyanure pur, ne change qu'au bout de quelques semaines, mais qu'il faut contrôler tous les huit jours) de façon que 1 C. C. corresponde à 0,005 gr. de cuivre, et alors si l'on prend pour l'essai 5 gr. de minerai, chaque centimètre cube de solution de cyanure de potassium employé indique 0,1 pour 100 de cuivre.

Une méthode analogue avait déjà été employée par *Kerl*; elle se distingue de celle qui vient d'être décrite, en ce que *Kerl* ne dissout pas le minerai finement pulvérisé dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique, mais le décompose par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, et qu'il précipite le cuivre non pas par le zinc, mais par le fer (voyez page 264).

¹ Voyez pour la description complète de ce procédé : *Zeitschrift für das Berg- Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate*, t. XVII, p. 5 5.

c. Méthode par le protochlorure d'étain, d'après Fr. Weil¹. — Une solution de chlorure de cuivre acidifiée par l'acide chlorhydrique est réduite avec la plus grande facilité, notamment à l'ébullition, par une solution de protochlorure d'étain : $2\text{CuCl}_2 + \text{SnCl}_2 = 2\text{CuCl} + \text{SnCl}_4$. La solution de chlorure de cuivre possédant une couleur verte encore appréciable, même lorsqu'elle est très étendue, la disparition de cette couleur constitue un signe qui permet de reconnaître très nettement la fin de la réaction pour le titrage avec le protochlorure d'étain. Pour préparer la solution de protochlorure d'étain, on dissout 6 gr. d'étain dans l'acide chlorhydrique; avec de l'eau on étend la solution à 1 litre. Pour déterminer exactement la teneur de cette solution, on mélange 10 C. C. d'une solution de sulfate de cuivre, préparée d'avance et contenant par litre 10 gr. de cuivre, avec 25 C. C. d'acide chlorhydrique pur et l'on titre à l'ébullition avec la solution de protochlorure d'étain. Dès que la solution n'offre plus qu'une coloration jaune, on fait couler goutte à goutte en agitant la solution de chlorure d'étain jusqu'à décoloration complète. Les solutions de cuivre à essayer (qui ne doivent pas contenir d'acide azotique) sont étendues avec de l'eau jusqu'à un volume déterminé, duquel on prend ensuite, suivant la teneur en cuivre, 10 à 20 C. C. (qui contiennent environ 0,05 gr. à 0,01 gr. de cuivre), que l'on titre à l'ébullition, comme précédemment, après addition de 25 à 50 C. C. d'acide chlorhydrique. En présence du fer, dont la solution est également réduite par le protochlorure d'étain, on détermine dans une portion la quantité de chlorure d'étain nécessaire pour la réduction du chlorure de cuivre et du chlorure de fer, tandis que dans une autre portion on précipite le cuivre par le zinc et dans le liquide filtré on dose le fer par le caméléon ou mieux, après oxydation, par la solution de protochlorure d'étain. Il est évident que l'on peut aussi, comme expérience de contrôle, dissoudre le cuivre précipité dans l'acide azotique et le titrer, après expulsion de ce dernier par évaporation avec de l'acide chlorhydrique. La précipitation du cuivre par le zinc ou mieux à l'aide d'un élément simple composé d'une lame de zinc et d'une lame de platine et sa redissolution doivent aussi être effectuées en présence de cobalt et de nickel (puisque la coloration des sels de ces métaux empêche de reconnaître la fin de la réaction). Parmi les autres métaux, il n'y a que l'antimoine qui nuise au résultat de l'essai, parce que l'acide antimonique est également réduit par le protochlorure d'étain. *Weil* prescrit, dans le cas de la présence d'antimoine, de titrer d'abord complètement comme à l'ordinaire avec le protochlorure d'étain, d'abandonner le liquide à lui-même pendant une nuit dans une capsule ouverte (le cuivre est alors complètement réoxydé, tandis que l'oxyde d'antimoine réduit n'est pas altéré) et ensuite de titrer de nouveau le cuivre. Ce procédé, qui se distingue par sa simplicité et donne des résultats suffisants pour la pratique, est surtout en usage dans les usines hongroises. *Balling*² a dressé des tables pour trouver la teneur en cuivre d'après les résultats obtenus.

Autres méthodes pour le dosage volumétrique du cuivre. — Les autres méthodes volumétriques, proposées pour le dosage du cuivre, n'ont pas, jusqu'à

¹ Zeitschrift für analytische Chemie, t. IX, p. 297, et t. XVII, p. 458.

² Manuel de l'art de l'Essayeur, p. 352.

présent, contrairement à celles qui viennent d'être décrites, été l'objet d'applications suivies, bien qu'il s'en trouve quelques-unes qui se distinguent par la précision des résultats qu'elles fournissent et leur facilité d'exécution. Cela tient à cette circonstance, que dans les méthodes décrites la teneur en cuivre est déterminée directement par la valeur chimique des liqueurs titrées, tandis que dans la plupart des autres méthodes elle l'est indirectement par détermination d'autres corps (par exemple de l'iode ou du fer). Par le dosage direct tout calcul devient superflu, on voit immédiatement les résultats sans qu'on ait besoin de se livrer à aucune réflexion; des erreurs grossières par confusion sautent immédiatement aux yeux sans examen ou nouveau calcul préalable. Ces avantages, qui pour des essais isolés ne se répétant pas souvent peuvent n'avoir aucune importance, doivent être considérés comme très précieux dans les cas où l'on a à faire chaque jour des essais analogues.

On a tenté d'utiliser, pour le dosage indirect du cuivre, deux des meilleures méthodes volumétriques, la méthode iodométrique et la méthode par le caméléon.

d. Méthode iodométrique (Brown, de Haën, Rümpler). — La solution (sulfurique) de cuivre aussi neutre que possible est mélangée dans un flacon muni d'un bouchon avec un excès de solution d'iodure de potassium. Il se sépare de l'iodure de cuivre, tandis que la solution est brunie par l'iode devenu libre : $\text{SO}_2 \cdot \text{O}^2\text{Cu} + 2\text{KI} = \text{SO}_2(\text{OK})^2 + \text{CuI} + \text{I}$. Si la solution est acide, on la neutralise avant l'addition de l'iodure de potassium avec du carbonate d'ammonium, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité persistant d'hydroxyde de cuivre et on la rend ensuite acide par quelques gouttes d'acide acétique ou d'acide sulfurique étendu. L'iode devenu libre est dosé volumétriquement au moyen d'une solution d'hyposulfite de sodium (qui contient par litre 12,4 gr. du sel = $\frac{1}{20}$ de molécule). Les solutions de cuivre et d'iodure de potassium doivent être assez concentrées, parce que dans des solutions étendues l'iode ne se sépare que lentement. L'emploi de cette méthode exige l'absence de l'acide azotique libre, de l'acide azoteux, du chlore (qui peuvent être éliminés par ébullition), du fer et du plomb. De même, il faut éviter un trop grand excès d'iodure de potassium, qui dissoudrait un peu d'iodure de cuivre et nuirait à la production de la coloration bleue de l'empois d'amidon servant à indiquer la fin de la réaction.

e. Méthodes par le caméléon. — Le cuivre est précipité de sa solution acide sous forme métallique, d'après *Fleitmann*¹, ou bien d'après *Fleischer*², sous forme de protoxyde ou d'iodure. Les précipités sont traités par une solution de sulfate de peroxyde de fer, d'alun de fer et d'ammonium ou de perchlorure de fer, et il se forme dans la dissolution une quantité équivalente de protoxyde de fer, que l'on dose au moyen du permanganate de potassium (voyez page 180). La première méthode est la meilleure pour la pratique et celle qui d'ailleurs convient le mieux pour les essais de cuivre ordinaires. La solution de cuivre obtenue par la méthode ordinaire de désagrégation, et qui ne doit contenir que de l'acide sulfurique, mais pas d'acide azotique ou chlorhydrique, est mélangée

¹ *Liebig's Annalen*, t. XCIII, p. 141.

² *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, traduit par L. GAETIER, p. 93, Paris, 1880.

avec des morceaux de zinc. Si, après avoir dissous le zinc en excès avec de l'acide sulfurique étendu et lavé le cuivre séparé, on traite ce dernier par une solution de perchlorure de fer, il se dissout rapidement, et il se forme du protochlorure de fer : $2\text{Cu} + \text{Fe}^2\text{Cl}^6 = 2\text{CuCl}^2 + 2\text{FeCl}^2$. La solution obtenue est titrée avec le caméléon jusqu'à coloration rouge persistante. L'arsenic doit être préalablement éliminé par précipitation sous forme d'arséniate ammoniacomagnésien. L'avantage de cette méthode tient surtout à ce que le cuivre métallique très divisé se dissout très rapidement dans le perchlorure de fer, de sorte que le dosage du cuivre par titrage exige un temps beaucoup moins long que sa pesée directe d'après la méthode suédoise (voyez page 261).

*Fleischer*⁴ recommande de précipiter le cuivre sous forme de sulfocyanure (voyez page 268), de faire bouillir ce dernier avec de l'hydroxyde de potassium et de traiter le protoxyde de cuivre ainsi produit par la solution d'un sel de peroxyde de fer. *Fleischer* a aussi proposé de précipiter le cuivre sous forme d'iodure par l'iodure de potassium, en présence du protochlorure d'étain et d'acide chlorhydrique, et de réduire des solutions de peroxyde de fer par l'iodure de cuivre.

Parmi les autres méthodes proposées pour le dosage volumétrique du cuivre, nous mentionnerons encore brièvement les suivantes.

*f. Méthode de Mohr*⁵. — *Mohr* réduit en vase clos par des pointes de fer la solution du minéral de cuivre mélangée avec du sel marin et il dose ensuite le protochlorure de fer formé au moyen du permanganate de potassium.

*g. Méthode de Schwarz*⁶. — Le fer en solution acétique (qui ne doit pas contenir d'autres métaux) est titré avec une solution de xanthogénate de potassium, qui donne lieu à un précipité d'un beau jaune se déposant facilement⁷.

*h. Méthode de Schützenberger et Riesler*⁸. — Comme liqueur titrée on emploie du monosulfure de sodium neutralisé avec de la chaux (hydrosulfite de soude). L'opération est effectuée à l'ébullition dans un ballon, pendant que l'air est déplacé au moyen d'un courant d'hydrogène. Après décoloration complète du liquide, il se produit une coloration jaune (par suite de la séparation du fer métallique) lorsqu'on vient ajouter d'autres réactifs.

*i. Méthode de Lagrange*⁹. — La solution tartrique alcaline du cuivre est titrée à l'ébullition avec une solution de glucose, dont la valeur chimique est connue et que l'on ajoute jusqu'à décoloration (en même temps il se sépare du protoxyde de cuivre).

*k. Méthode de Galetti*⁷. — Elle repose sur la précipitation du cuivre en solution acétique par le ferrocyanure de potassium.

*l. Méthode de Volhard*⁸. — *Volhard* recommande de précipiter le cuivre en

¹ *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, p. 97.

² *Liebig's Annalen*, t. XCII, p. 97.

³ *Berg- und Hüttenmännische Zeitung*, 1869, p. 11.

⁴ *Voyez Grete*, *Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft*, t. IX, p. 921.

⁵ *Ibid.*, t. VI, p. 71.

⁶ *Journal de pharm. et de chim.*, 5^e série, t. III, p. 478.

⁷ *Berg- und Hütten. Zeitung*, nouv. série, t. XXVIII, p. 562.

⁸ *Liebig's Annalen*, t. CXC, p. 251.

solution acide, saturée d'acide sulfureux, par une solution de sulfocyanure d'ammonium de richesse connue et de titrer l'excès de ce dernier avec une solution d'argent (voyez page 307).

2. — MÉTHODES COLORIMÉTRIQUES.

Pour doser de petites quantités de cuivre dans des minerais pauvres ou dans des scories, on emploie fréquemment une méthode simple, indiquée d'abord par *Heine* et ensuite modifiée par *Jacquelain*, *Hubert* et d'autres¹. La solution ammoniacale du cuivre est étendue jusqu'à un certain volume, après quoi on compare l'intensité de coloration de cette dissolution avec celle d'une solution normale de richesse connue, préparée de la même manière. Ordinairement on prépare plusieurs solutions normales avec des richesses différentes. Si d'autres métaux sont présents, s'il y a notamment des métaux précipitables par l'ammoniaque (ou du nickel et du cobalt), il faut d'abord précipiter le cuivre par l'hydrogène sulfuré (page 266) ou par le zinc (page 261) et redissoudre dans l'acide azotique le sulfure de cuivre ou le cuivre précipité, puis sursaturer cette dissolution par l'hydroxyde d'ammonium et étendre avec de l'eau jusqu'au volume de la solution normale. Il est nécessaire que la solution normale et la solution soumise à l'essai soient préparées avec le même acide, et il faut employer pour la sursaturation à peu près les mêmes quantités d'ammoniaque. *A. Müller*² et *G. Bischof*³ ont indiqué des appareils à l'aide desquels on peut comparer plus exactement qu'avec l'œil nu l'intensité de coloration. Il est évident que ce procédé n'est applicable que si l'on n'a affaire qu'à de très petites quantités de cuivre et, en outre, il convient plutôt pour une évaluation comparée approximative que pour un dosage exact du cuivre.

5. — MÉTHODES PONDÉRALES.

Généralités. — Le cuivre est précipité de sa dissolution sous forme métallique, sous forme de sulfure (CuS) ou sous forme de sulfocyanure (CuCyS). Les deux dernières méthodes sont employées dans les laboratoires de chimie analytique pour l'analyse exacte des minerais, des alliages et des combinaisons du cuivre, tandis que pour les usages techniques, notamment lorsque, comme dans les usines métallurgiques, on a à faire régulièrement un grand nombre de dosages de cuivre, on préfère la première méthode, qui est plus commode. Le cuivre est précipité à l'état métallique à l'aide de métaux, zinc ou fer (méthode suédoise) ou du courant galvanique (méthode du Mansfeld). La dernière méthode, qui permet un dosage extrêmement facile et exact, est une conquête très précieuse aussi bien pour la chimie docimastique que pour la chimie

¹ Voyez, pour la description détaillée de cette méthode, *BALDING*, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, p. 344.

² *Journal für prakt. Chemie*, t. LX, 474.

³ *Dingl. Pol. Journ.*, t. CLXXXIV, p. 453.

analytique ; elle est maintenant employée presque généralement dans les usines toutes les fois qu'il s'agit d'obtenir des résultats d'une grande exactitude, tandis qu'on se sert encore le plus souvent de la méthode suédoise pour les essais relatifs au contrôle de la fabrication.

a. Dosage du cuivre sous forme métallique.

z. Procédé suédois modifié. — La solution doit être exempte d'acide azotique, d'étain, d'antimoine, de plomb, d'argent et d'arsenic. Les quatre premiers corps sont éliminés par la méthode de désagrégation, l'argent par un peu d'acide chlorhydrique. En présence d'arsenic, il suffit fréquemment de griller fortement le minerai dans un moufle et de dissoudre le produit du grillage dans l'acide chlorhydrique. Il vaut mieux, quoique cela soit un peu plus long, suivre le procédé usité à Freiberg, procédé dans lequel le minerai est fondu avec du carbonate et de l'azotate de potassium, après quoi la masse fondue est lessivée avec de l'eau et le résidu essayé pour cuivre.

On pèse généralement 3 à 5 gr. du minerai. La solution préparée pour l'essai, modérément étendue, est introduite dans un ballon avec du fer (quelques pointes longues de plusieurs centimètres, ou un morceau de gros fil de fer fixé à un manche, ou bien une lame de fer poli) et l'on chauffe jusqu'à ce que tout le cuivre soit séparé, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'une pointe plongée dans le liquide ne se recouvre plus de cuivre ; la décoloration de la liqueur n'est pas un signe certain de la précipitation complète, parce qu'il peut encore se trouver dans la solution décolorée des quantités assez grandes de cuivre sous forme d'oxydure. On lave plusieurs fois le précipité avec de l'eau bouillante, après avoir enlevé le fer, duquel on détache à l'aide d'un pinceau le cuivre qui peut y adhérer ; on lave encore plusieurs fois ; puis, ayant éliminé le liquide surnageant d'abord par décantation et ensuite avec une pipette, on dessèche le cuivre à une douce température en y ajoutant un peu d'alcool et enfin on le pèse (après l'avoir chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène, ce qui est plus convenable). Ou bien on rassemble le cuivre sur un filtre, on en enlève la plus grande partie, que l'on pèse ; dans un creuset en porcelaine chauffé dans un moufle, on incinère le filtre avec le cuivre qui y adhère encore et au cuivre déjà pesé on ajoute la quantité correspondant à l'oxyde de cuivre. L'essai exige une grande habitude et beaucoup d'attention. Il faut éviter un trop grand excès d'acide, afin que la dissolution ne soit pas trop tumultueuse ; d'un autre côté il faut qu'il y ait une quantité suffisante d'acide pour empêcher la précipitation du sulfate de fer basique. En outre, il est nécessaire, pour que l'expérience réussisse, que la précipitation ait lieu en solution étendue et à une température modérée (parce que sans cela le cuivre adhère trop fortement au fer) et que (afin d'éviter l'oxydation) le cuivre soit lavé et desséché aussi rapidement que possible.

On obtient de meilleurs résultats en employant à la place du fer de petites baguettes de zinc exempt de plomb, mais en présence du nickel ce dernier est aussi précipité par le zinc. La précipitation a lieu à froid ; elle est activée, si l'on met le zinc en contact avec du platine et elle réussit très bien dans une petite capsule de platine tarée dans laquelle une baguette de zinc est placée de façon à toucher le fond et les bords. Une partie du cuivre recouvre les parois de la cap-

sule, l'autre partie flotte dans le liquide. Après lavage et dessiccation au bain-marie, on pèse le cuivre avec la capsule.

Dans quelques usines, le cuivre précipité n'est pas pesé tel quel, mais transformé en bioxyde par grillage dans un moufle et avec le poids de l'oxyde on calcule celui du métal (Oker, Freiberg), ou bien on redissout le cuivre dans l'acide chlorhydrique et on le dose dans la solution par la méthode volumétrique (de *Steinbeck*, voy. page 265). Il faut toujours transformer le cuivre en bioxyde, lorsque sa couleur n'indique pas une pureté suffisante ou qu'il s'est oxydé. L'oxyde de cuivre pesé est ensuite dissous dans l'acide azotique, après quoi la dissolution est sursaturée par l'hydroxyde d'ammonium; s'il se forme un précipité (hydroxyde de fer, etc.), on le sépare par le filtre, on le lave à l'eau ammoniacale, on le calcine après dessiccation, on le pèse et on déduit son poids de celui de l'oxyde de cuivre.

β. **Méthode du Mansfeld : dosage du cuivre par électrolyse**¹. — On avait déjà proposé plusieurs fois de séparer le cuivre par voie électrolytique, lorsque en l'année 1869, à l'occasion d'un prix offert par la direction supérieure des mines du Mansfeld, *Luckow* fit connaître une méthode, qui, à la suite des perfectionnements qu'elle a subis ultérieurement, est devenue la meilleure et la plus précise pour le dosage du cuivre. Elle a pour le métallurgiste l'avantage d'être d'une exécution extrêmement facile et de permettre d'effectuer en même temps un grand nombre d'essais. D'abord destiné pour les schistes du Mansfeld, pauvres en cuivre, le procédé, après que l'on se fut rendu compte des conditions nécessaires pour l'adapter aux substances riches, a été appliqué sur une plus grande échelle, notamment aux dosages de contrôle et aux déterminations exactes.

1. **Production du courant électrique.** — On emploie pour produire le courant électrique les éléments de *Meidinger*, modifiés par *Pincus* ou les piles thermo-électriques de *Clamond*; ces dernières, préférées depuis quelque temps, se distinguent par leur commodité et la constance de leur courant². Un élément de *Meidinger* se compose d'un grand vase cylindrique en verre *a* (fig. 94), sur le fond duquel se trouve un disque de cuivre de 1 mm. d'épaisseur et d'un diamètre correspondant à celui du vase *a*; à ce disque est soudé un fil conducteur en cuivre *b*, entouré d'un tube de verre destiné à empêcher son contact avec le zinc. Dans la moitié supérieure du vase *a* est suspendu, au moyen de trois fils de cuivre, un disque de zinc de deux centimètres environ d'épaisseur et percé dans son milieu d'un trou de 4 centimètres de diamètre; le diamètre du disque de zinc est un peu plus petit que celui du vase *a*, et l'un des fils de suspension sert en même temps de pôle. On remplit presque complètement le cylindre en verre avec de l'eau de pluie dans laquelle on dissout 350 grammes de sulfate de magnésium; on met ensuite le disque de cuivre en place, puis on suspend le disque de zinc et l'on met les éléments en communication; le vase *a* est alors couvert avec un disque de bois percé d'un trou en son milieu, et l'on place sur ce couvercle un ballon de verre rempli d'eau et de cristaux de sulfate de cuivre,

¹ Zeitschrift für das Berg- Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate, t. XVIII, p. 341 et t. XX, p. 41; voyez aussi BALLING, *Art de l'Essayeur*, p. 311.

² *Dingler's Polytech. Journal*, t. CCXY, p. 427.

en le retournant de façon que son col passe à travers le trou du couvercle et celui du disque de zinc ; le col du ballon est fermé par un bouchon dans lequel sont adaptés deux tubes de verre *d* d'environ 4 mm. de diamètre ; par l'un de ces tubes s'écoule la solution concentrée de sulfate de cuivre, tandis que par l'autre monte la solution de sulfate de magnésium spécifiquement plus légère. Une batterie composée d'éléments ainsi disposés peut fonctionner six à huit semaines d'une manière continue sans avoir besoin d'être alimentée ; au commencement l'intensité du courant va en augmentant, mais plus tard elle s'amointrit, et

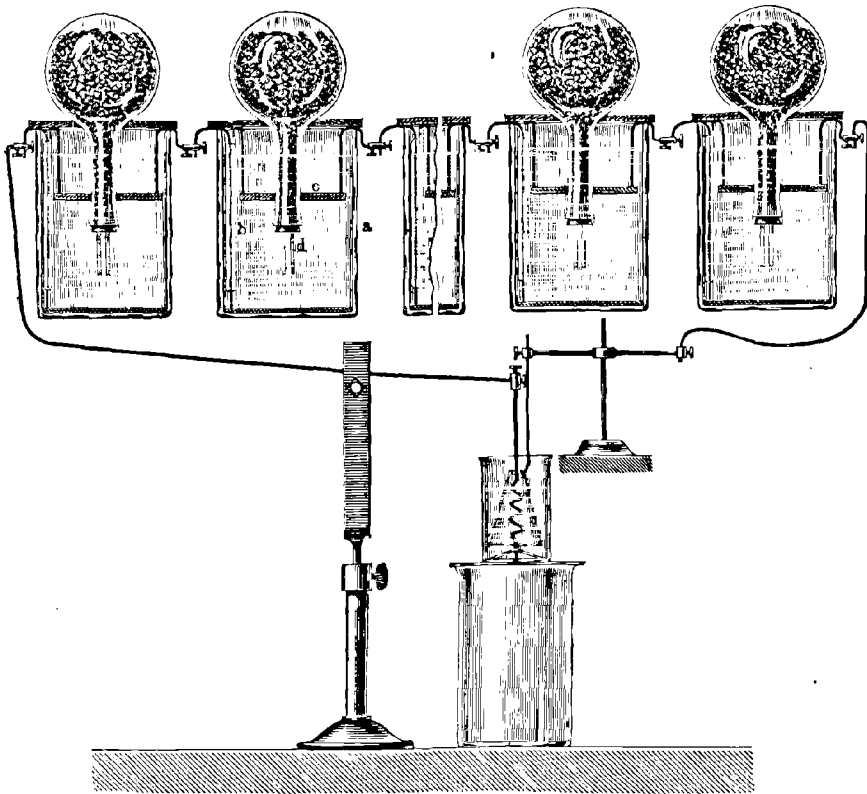


Fig. 94. Pile de Pincus.

alors il faut nettoyer les éléments et les charger à nouveau. Les disques de cuivre ne doivent pas être trop éloignés des disques de zinc, parce que autrement le courant est trop faible ; une distance de 75 mm. entre ces disques est ce qu'il y a de plus convenable.

Suivant la teneur des minerais, on emploie de grandes ou de petites batteries. Lorsqu'il s'agit de substances riches en cuivre, on travaille avec six éléments, qui produisent un courant dégageant en une demi-heure 80 à 100 C. G. de gaz oxy-hydrogène. Pour les substances pauvres, il suffit d'un courant qui produise

en une demi-heure 16 à 25 C. C. de gaz oxy-hydrogène; on se sert alors de trois petits éléments de forme un peu différente.

Comme électrode positive on se sert d'une spirale en platine (fig. 95) fixée sur un pied et qui est mise en communication avec le pôle cuivre de la batterie. L'électrode négative consiste en un cône de platine (fig. 96) qui enveloppe la spirale (voy. la figure 94). Celle-ci pèse environ 10 gr., le cône environ 20 gr. Avant l'expérience, on pèse ce dernier, sur lequel le cuivre se dépose pendant l'électrolyse sous forme d'une couche rouge rose solidement adhérente. La distance entre le bord inférieur du cône et le pied de la spirale varie avec la teneur en cuivre et en fer; elle doit être de 1 cm. pour les substances riches en cuivre, et de $\frac{1}{2}$ cm. pour celles qui étant riches en fer contiennent moins de cuivre.

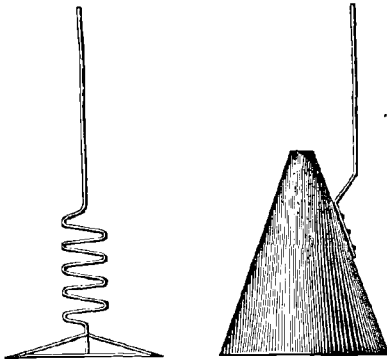


Fig. 95.
Spirale en platine.

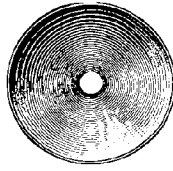


Fig. 96.
Cône en platine.

*Herpin*¹ a modifié avantageusement la forme des électrodes pour l'analyse des substances riches en cuivre, telles que les alliages. Il effectue l'électrolyse dans une grande capsule en platine pesée A (fig. 97), posée sur un trépied métallique B et qui sert en même temps d'électrode négative; l'électrode positive se compose d'une spirale en platine C, qui plonge dans la solution de cuivre contenue dans la capsule. Le cuivre se sépare sur celle-ci. Pendant l'expérience le tout est recouvert avec un entonnoir en verre D, afin d'éviter les projections résultant du dégagement des gaz (voy. Alliages de nickel).

2. *Pratique de l'électrolyse.* — Il est absolument indispensable pour que l'opération réussisse que l'acide chlorhydrique soit absent et, surtout lorsqu'on a affaire à des minerais riches en cuivre, qu'il y ait dans la dissolution toujours la même proportion entre l'eau et l'acide azotique libre. La proportion la plus convenable est celle de 20 volumes d'acide azotique à 1,2 de densité pour 200 volumes du liquide soumis à l'essai. Les schistes du Mansfeld, réduits en poudre fine, sont d'abord grillés pendant 5 à 8 minutes, dans un creuset de porcelaine ouvert, puis mis en digestion dans une capsule avec de l'eau régale et de l'acide sulfurique (40 C. C. d'eau régale et 4 C. C. d'acide chlorhydrique étendu avec un égal volume d'eau); après évaporation et volatilisation de l'acide sulfurique en excès, on humecte la masse avec de l'acide azotique, on étend avec de l'eau et l'on filtre. On emploie pour chaque essai environ 2 grammes de la substance. On traite de la même manière les minerais sulfurés et les produits

l'opération le tout est recouvert avec un entonnoir en verre D, afin d'éviter les projections résultant du dégagement des gaz (voy. Alliages de nickel).

2. *Pratique de l'électrolyse.* — Il est absolument indispensable pour que l'opération réussisse que l'acide chlorhydrique soit absent et, surtout lorsqu'on a affaire à des minerais riches en cuivre, qu'il y ait dans la dissolution toujours la même proportion entre l'eau et l'acide azotique libre. La proportion la plus convenable est celle de 20 volumes d'acide azotique à 1,2 de densité pour 200 volumes du liquide soumis à l'essai. Les schistes du Mansfeld, réduits en poudre fine, sont d'abord grillés pendant 5 à 8 minutes, dans un creuset de porcelaine ouvert, puis mis en digestion dans une capsule avec de l'eau régale et de l'acide sulfurique (40 C. C. d'eau régale et 4 C. C. d'acide chlorhydrique étendu avec un égal volume d'eau); après évaporation et volatilisation de l'acide sulfurique en excès, on humecte la masse avec de l'acide azotique, on étend avec de l'eau et l'on filtre. On emploie pour chaque essai environ 2 grammes de la substance. On traite de la même manière les minerais sulfurés et les produits

¹ *Bulletin de la Société d'encouragement*, 1874, p. 515.

des usines riches en cuivre, mais sans les griller, dans un creuset de porcelaine. L'acidification et l'évaporation à siccité doivent être répétées jusqu'à ce que la décomposition soit complète. L'addition de l'acide azotique à la masse décomposée et desséchée et la dilution avec de l'eau doivent être faites en observant les proportions indiquées précédemment. On procède à la dilution dans le gobelet de verre où doit avoir lieu la séparation électrolytique ; ce vase est, dans ce but, muni d'un trait de jauge marqué 200 C. C. Les électrodes en platine sont placées de façon qu'une partie du cône se trouve en dehors du liquide. La précipitation complète exige, pour les substances pauvres en cuivre, 8 à 10 heures, pour les substances riches, plus de 12 heures ; pour être certain que la précipitation est complète, on verse dans le gobelet de verre de l'acide azotique très étendu et l'on observe s'il se dépose encore un enduit rouge sur les parties du cône de platine non recouvertes de cuivre, qui maintenant baignent dans le liquide. Pour retirer le cône de platine sur lequel le cuivre s'est déposé, il faut procéder avec beaucoup de précaution, parce que lors de l'interruption du courant le cuivre serait attaqué par l'acide azotique libre contenu dans la dissolution. C'est pourquoi, on enlève le cône pendant que le courant est encore en activité et on le lave dans de l'eau ; ou bien, ce qui est préférable dans beaucoup de cas, on élimine l'acide libre

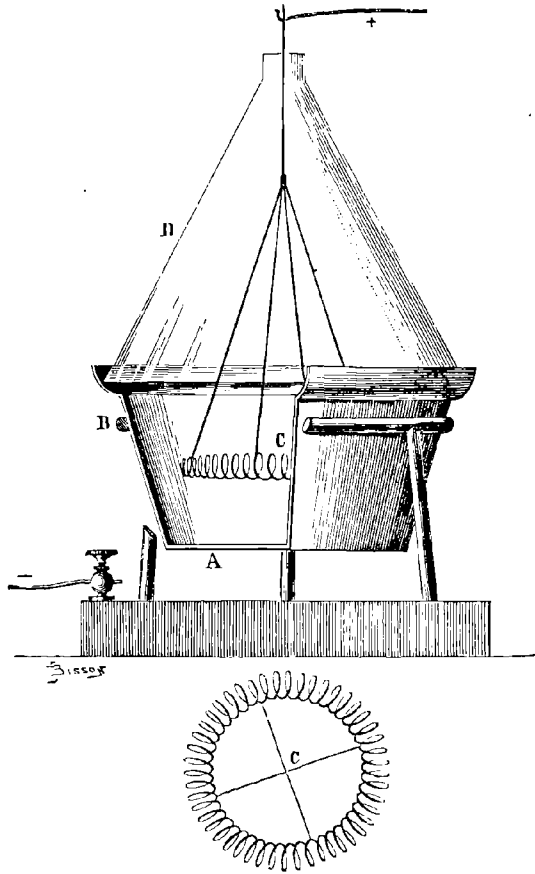


Fig. 97.

en versant de l'eau dans le gobelet de verre jusqu'à ce que le liquide s'écoulant par un siphon dans un vase placé au-dessous n'ait plus de réaction acide. On interrompt ensuite le courant, on lave le cuivre avec de l'alcool et on le dessèche au bain-marie à environ 20°. L'augmentation de poids du cône de platine fait connaître la teneur en cuivre de la substance employée.

5. *Influence des métaux étrangers.* — L'arsenic et l'antimoine sont ordinairement les seuls métaux qui donnent lieu à quelques difficultés. Cependant ces

deux métaux ne se séparent qu'après la précipitation complète du cuivre, et on les reconnaît aux taches noires qu'ils produisent sur le cuivre; dès que de pareilles taches apparaissent, il faut interrompre l'opération. Si le cuivre est déjà taché, on retire le cône de platine du gobelet de verre en prenant les précautions indiquées précédemment, on le lave à l'alcool, on le dessèche et on le calcine pendant quelques instants dans un moufle; l'arsenic ou l'antimoine sont volatilisés, tandis que le cuivre est oxydé. Cela fait, on retourne le cône dans le gobelet de verre, et maintenant on le met en communication avec le pôle cuivre de la batterie, tandis que l'on suspend par-dessus un cône un peu plus grand, que l'on fait communiquer avec le pôle zinc; on remplit le gobelet de verre avec de l'acide azotique étendu (1 partie d'acide azotique à 1,2 de densité et 6 parties d'eau). Le cuivre se dissout et il se sépare sur le grand cône, sur lequel on le pèse. Ce procédé n'est cependant applicable que lorsqu'il n'y a pas des quantités trop grandes de cuivre et d'antimoine. Si le minerai renferme du *bismuth*, celui-ci se sépare avec le cuivre, c'est pourquoi il faut déterminer la quantité contenue dans ce dernier par une expérience particulière; on dissout dans l'acide azotique (d'après *Hampe*) le cuivre contenant du bismuth, on évapore la dissolution avec un excès d'acide chlorhydrique jusqu'à expulsion de l'acide azotique et de la majeure partie de l'acide chlorhydrique en excès et ensuite on arrose avec une grande quantité d'eau bouillante. Le précipité contenant tout le bismuth, ainsi qu'un peu de sulfate de cuivre basique, est redissous plusieurs fois dans l'acide chlorhydrique et précipité par l'eau, puis dissous dans l'acide azotique, et de cette solution on précipite le bismuth par le carbonate d'ammonium sous forme de carbonate et après calcination on le pèse sous forme d'oxyde. Lorsqu'il y a de grandes quantités de bismuth, il est préférable de réduire à l'état métallique le chlorure de bismuth basique, par fusion avec du cyanure de potassium, et de peser le métal (voy. *Bismuth*). Mais généralement la teneur en bismuth est si faible que ce métal peut être négligé. L'*argent* est éliminé de la dissolution avant l'électrolyse par l'acide chlorhydrique; comme la teneur en argent est toujours déterminée par des essais particuliers, on ajoute la quantité d'acide chlorhydrique exactement nécessaire pour la précipitation et de cette manière on évite un excès de cet acide qui serait nuisible à l'expérience. Le *plomb* (dont il ne peut y avoir que de petites quantités dans la dissolution, parce que la majeure partie est séparée par le traitement avec l'acide sulfurique) et le *manganèse* se déposent au pôle positif sous forme de peroxydes. Le *fer*, le *nickel*, le *cobalt* et le *zinc* ne sont pas précipités en solution acide. Cependant, suivant *Schweder*, la présence de grandes quantités de fer nuit à la séparation du cuivre, parce que le sulfate du peroxyde de fer dissout le cuivre. Aussi dans ce cas est-il convenable de précipiter d'abord le cuivre par l'hydrogène sulfuré (voy. plus loin) et de le doser par électrolyse, après avoir dissous le sulfure de cuivre précipité dans l'acide azotique. La solution qui reste après la séparation du cuivre est généralement employée, après sursaturation par l'hydroxyde d'ammonium, pour le dosage électrolytique du nickel et du cobalt (p. 556) ou du zinc (p. 558).

b. Dosage du cuivre sous forme de sulfure.

Cette méthode de dosage du cuivre, très usitée dans les laboratoires de chimie

analytique, n'a été jusqu'à présent que rarement appliquée à l'essai des minerais, bien qu'elle donne les résultats les plus satisfaisants, tout en étant d'une exécution relativement facile. Le cuivre, en solution acide modérément étendue, est précipité par un courant lent d'hydrogène sulfuré; le précipité (CuS) reste d'abord en suspension dans le liquide, mais il tombe au fond une fois la précipitation achevée. Le liquide fortement saturé d'hydrogène sulfuré est versé sur un grand filtre très poreux, sur lequel on lave le précipité plusieurs fois avec de l'eau. Pendant la filtration et le lavage du précipité (opérations qui ne doivent pas être interrompues), le filtre ainsi que le vase destiné à recevoir le liquide filtré doivent toujours rester couverts avec une plaque de verre; pendant le lavage il faut toujours maintenir le filtre aussi plein que possible et ajouter de temps en temps à l'eau de lavage un peu de solution d'hydrogène sulfuré. Si on néglige ces précautions, une partie du sulfure de cuivre peut s'oxyder, puis traverser le filtre sous forme de sulfate et être de nouveau précipitée dans le liquide filtré chargé d'hydrogène sulfuré, et alors le sulfure de cuivre semble passer tel quel à travers le filtre. Pour éviter sûrement cet inconvénient, qui se produit parfois même en observant les précautions indiquées, on laisse pendant 24 heures, avant la filtration, le précipité dans le vase couvert avec le liquide saturé d'hydrogène sulfuré, et si au bout de ce temps le liquide ne sentait plus l'hydrogène sulfuré, on le traiterait encore quelques minutes par un courant de ce gaz. Le précipité obtenu à chaud (dans ce cas la dissolution ne doit pas contenir d'acide azotique), qui consiste en un oxysulfure de cuivre, se dépose facilement et il peut être filtré et lavé sans que l'on ait à craindre une oxydation. Dès que le précipité est sec, on le calcine dans un creuset de porcelaine sans couverture avec un peu de fleur de soufre, au milieu d'un courant d'hydrogène pur et sec (le filtre est incinéré à part et la cendre est ajoutée au précipité); on fait arriver ce gaz dans le creuset au moyen d'un tube en porcelaine étroit traversant un trou pratiqué dans le couvercle (fig. 78, p. 192). Après avoir pesé le creuset refroidi dans le courant d'hydrogène, on répète la calcination au milieu de ce gaz, en ajoutant à chaque fois un peu de fleur de soufre, jusqu'à ce que deux pesées consécutives donnent le même résultat, ce qui arrive ordinairement après la seconde calcination. Par la calcination le bisulfure de cuivre (Cu_2S) a été transformé en protosulfure ($\text{Cu}^{\text{I}}\text{S}$), qui offre une couleur uniforme gris noir et une structure cristalline.

Il est évident que la dissolution de laquelle le cuivre est précipité ne doit pas contenir d'autres métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré. L'argent et le plomb ont été précédemment éliminés de la solution, le premier par l'acide chlorhydrique, le second par l'acide sulfurique. La présence de l'arsenic et de l'antimoine, qui sont également précipités par l'hydrogène sulfuré, donne lieu à quelques difficultés. S'il n'y a que de l'arsenic, on fond le minerai avec du carbonate de sodium et de l'azotate de potassium, on épuise la masse fondue par l'eau et on dissout dans l'acide chlorhydrique le résidu exempt d'arsenic, mais renfermant tout le cuivre; ou bien on ajoute à la solution du minerai de l'acide tartrique, on sursature par l'hydroxyde d'ammonium, on précipite l'arsenic sous forme d'arséniate ammoniac-magnésien au moyen de la mixture de magnésie et, après un repos de 24 heures, on filtre pour séparer le précipité. Avant la précipitation par l'hydrogène sulfuré, on acidifie de nouveau le liquide ammoniacal

avec de l'acide chlorhydrique. En présence d'arsenic et d'antimoine, on sursature la solution dans un ballon avec de l'hydroxyde de potassium et une solution concentrée de sulfure de potassium, on bouche le ballon et on laisse digérer le tout pendant 24 heures à une température modérée. On fait ensuite bouillir pendant quelques instants, on filtre pour séparer le sulfure de cuivre, on lave ce dernier en observant les précautions indiquées précédemment, on le dissout dans l'acide azotique et on précipite le cuivre de cette dissolution par l'hydrogène sulfuré. En présence du zinc, il arrive fréquemment que le sulfure de cuivre renferme du zinc, surtout s'il a été précipité en solution azotique. Afin d'éviter la précipitation simultanée du zinc, on recommande d'ajouter à la solution, avant le traitement par l'hydrogène sulfuré, une grande quantité d'acide chlorhydrique, et, après *Larsen*¹, de faire précéder le lavage à l'eau du sulfure de cuivre de plusieurs lavages avec de l'acide chlorhydrique (à 1,05 de densité), auquel on a ajouté un peu de solution d'hydrogène sulfuré. Mais le procédé le plus sûr est toujours celui qui consiste à dissoudre le sulfure de cuivre dans l'acide azotique après la première précipitation, à l'évaporer ensuite avec de l'acide sulfurique et à précipiter de nouveau le cuivre de cette dissolution au moyen de l'hydrogène sulfuré.

Dans quelques localités on se sert pour précipiter le cuivre à l'état de sulfure, au lieu d'hydrogène sulfuré, d'hyposulfite de sodium, avec lequel on fait bouillir la solution neutre ou faiblement acide. Cependant la méthode n'offre pas de grands avantages; on doit toujours donner la préférence à la précipitation par l'hydrogène sulfuré, surtout lorsque, ce qui est le cas le plus fréquent, d'autres métaux doivent aussi être dosés (fer, nickel, cobalt, zinc).

c. **Précipitation du cuivre sous forme de sulfocyanure.** — Dans quelques cas, cette méthode permet de séparer le cuivre d'avec d'autres métaux plus complètement et plus facilement que par l'hydrogène sulfuré. La solution chlorhydrique qu'il s'agit de précipiter est étendue assez fortement, puis saturée avec de l'acide sulfureux, chauffée un peu et mélangée avec une solution de sulfocyanure de potassium. Le précipité blanc ainsi produit (Cu Cy S) est, après refroidissement du liquide, rassemblé sur un filtre, pesé et desséché à 120°; puis, après lavage à l'eau froide, desséché d'abord à l'air et ensuite au bain d'air à 120° et pesé avec le filtre; ou bien, après le lavage à l'eau froide, on laisse sécher le précipité à l'air, on le grille dans un creuset afin de détruire le sulfocyanogène et ensuite on le transforme en protosulfure de cuivre par calcination avec du soufre dans un courant d'hydrogène.

Dosage du soufre². — 1. *Méthode de Fresenius*³. — Du minerai, réduit en poudre fine et desséché à 100°, on pèse 0,50 gr., que dans un grand creuset de platine on mélange intimement, à l'aide d'une baguette de verre sèche, chauffée au-dessus de la lampe, avec 10 parties d'un mélange de carbonate de sodium et de nitrate de potassium fondu et pulvérisé (2 : 1), et l'on recouvre le tout avec une couche du même mélange. On chauffe le creuset au-dessus d'une lampe à

¹ *Fresenius*, Zeitschrift für analytische Chemie, t. XVII, p. 512.

² Voyez. Chap. VII : 1. *Acide sulfurique anglais, Essai des pyrites.*

³ Zeitschrift f. Anal. chem. t. XVI, p. 353.

alcool, jusqu'à ce que son contenu soit en fusion complète (le gaz d'éclairage contenant du soufre, il faut éviter de se servir d'une lampe à gaz). Après le refroidissement, on met le creuset dans un gobelet de verre, on verse de l'eau par-dessus et l'on chauffe celle-ci à l'ébullition. En faisant passer un courant d'acide carbonique on élimine les petites quantités de plomb qui ont pu se dissoudre. La solution est filtrée et le résidu est bouilli encore une fois avec une solution de carbonate de sodium, puis lavé à l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'on ne trouve plus dans celle-ci de traces d'acide sulfurique. Les solutions réunies sont acidifiées avec précaution avec de l'acide chlorhydrique, puis évaporées à siccité dans une capsule de porcelaine, opération que l'on répète encore une fois après avoir humecté la masse sèche avec un peu d'acide chlorhydrique. La solution, filtrée si c'est nécessaire, est ensuite précipitée à chaud avec un excès de solution de chlorure de baryum. Le sulfate de baryum obtenu est calciné et pesé. Si l'on humecte avec de l'acide chlorhydrique le sulfate de baryum calciné et si on chauffe, il arrive souvent que le liquide filtré donne encore avec le chlorure de baryum un léger précipité, qui séparé par filtration, calciné et pesé, est ajouté à la masse principale du sulfate de baryum.

Lorsqu'on a affaire à des *cedres de pyrite*, on en prend une plus grande quantité (environ 1 gr.) et on la décompose par fusion avec un mélange de 4 parties de carbonate de sodium et de 1 partie de salpêtre.

2. *Méthode de Kolb*. — La substance réduite en poudre très fine (5 à 10 gr. suivant la teneur en soufre) est fondue dans un creuset de platine avec 50 gr. d'oxyde de cuivre et de carbonate de sodium déshydraté (la quantité de ce dernier doit être exactement pesée). La masse refroidie est bouillie avec de l'eau, après quoi on détermine par la méthode volumétrique la quantité de carbonate de sodium qui se trouve encore dans la dissolution. Le reste du carbonate de sodium a été transformé en sulfate de sodium (1 molécule $C O [Na O]^2$ — 1 atome S).

5. *Dosage du soufre par voie humide* (applicable seulement aux minerais exempts de plomb). — Le minerai réduit en poudre fine est arrosé dans un gobelet de verre avec de l'eau régale préalablement chauffée et mis en digestion au bain de sable à une température modérée (ne dépassant pas le point d'ébullition de l'eau). Une partie du soufre se sépare alors en substance, tandis que le reste entre en dissolution sous forme d'acide sulfurique. Dès que le minerai est complètement décomposé, et que le soufre s'est séparé avec un couleur jaune pur, on chauffe plus fortement afin que le soufre se prenne en masse; on rassemble ce dernier sur un filtre desséché à 100° et pesé et, après avoir de nouveau desséché le filtre à 100°, on le pèse. Si avec le soufre il est resté de la gangue insoluble dans les acides, on introduit le soufre avec son contenu dans un creuset en porcelaine pesé et on le brûle; on porte en déduction le poids du résidu. Dans le liquide séparé du soufre par filtration, on dose l'acide sulfurique comme précédemment, après avoir expulsé l'acide azotique par évaporation avec un excès d'acide chlorhydrique.

Dans la plupart des cas, on devra préférer la première méthode (fusion avec du carbonate de sodium et du nitrate de potassium); elle conduit plus rapidement au but et donne des résultats plus exacts.

Marche systématique de l'analyse des minerais les plus importants.

1. *Cuivre natif*. — Il contient 60 à 85 pour 100 de cuivre métallique mélangé avec du quartz. Lorsqu'on dissout le minerai dans l'acide azotique, le quartz reste, et on le pèse après calcination. On précipite la dissolution par l'hydrogène sulfuré et on traite le sulfure de cuivre d'après la méthode décrite page 266. Le cuivre natif renferme quelquefois de petites quantités de mercure et d'argent; le premier est dosé par la perte de poids que le minerai éprouve lorsqu'on le calcine dans un courant d'hydrogène; on sépare l'argent sous forme de chlorure avant de précipiter le cuivre par l'hydrogène sulfuré et l'on pèse le chlorure d'argent (voy. p. 309).

2. *Cuivre oxydulé (cuivre rouge)*. — Il est généralement pur. La teneur en cuivre est déterminée par chauffage au rouge dans un courant d'hydrogène.

3. *Malachite* : $\text{CO. O}^2 \text{Cu}$, Cu (O H)^2 , *cuivre azuré* : $2 \text{CO. O}^2 \text{Cu}$, Cu (O H)^2 . — La perte par calcination fait connaître la somme de l'acide carbonique et de l'eau; en pesant le résidu chauffé plus fortement dans un courant d'hydrogène (l'oxyde de cuivre est alors réduit à l'état métallique), on connaît la teneur en cuivre. Dans un échantillon particulier on détermine la quantité de l'acide carbonique à l'aide de l'appareil de *Geissler* ou d'un appareil analogue. Si le minerai contient de l'oxyde de fer, la teneur en cuivre ne peut pas être déterminée par calcination dans un courant d'hydrogène, parce que l'oxyde de fer est aussi réduit. On dissout alors la poudre dans l'acide chlorhydrique; on filtre pour séparer le résidu insoluble, dont on détermine la quantité après calcination; on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré (voy. p. 266) et, après avoir expulsé l'hydrogène sulfuré par évaporation et suroxydé le protoxyde de fer par chauffage avec quelques cristaux de chlorate de potassium, on précipite par l'hydroxyde d'ammonium le peroxyde de fer, qu'on lave bien, que l'on calcine et que l'on pèse.

4. *Diophtse (hydrosilicate de cuivre)*. — Dans une capsule profonde on délaye la poudre avec un peu d'eau; on chauffe à l'ébullition, en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique; on évapore le liquide au bain-marie à siccité complète; on humecte la masse avec de l'acide chlorhydrique et au bout de quelque temps on chauffe à l'ébullition avec de l'eau. On filtre pour isoler l'acide silicique séparé, on lave, on calcine après dessiccation et l'on pèse. Dans le liquide filtré on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré.

5. *Cuivre sulfuré (chalkosine)* : $\text{Cu}^2 \text{S}$; *cuivre pyriteux (chalkopyrite)* : Cu Fe S^2 ; *cuivre panaché [bornite]* (mélange isomorphe de $\text{Cu}^2 \text{S}$ et de $\text{Fe}^2 \text{S}^3$). — Le minerai, réduit en poudre fine, est arrosé avec de l'eau régale, chauffé et mis en digestion à une température modérée jusqu'à décomposition complète, ou bien on mélange la poudre du minerai avec quelques cristaux de chlorate de potassium, on arrose avec de l'eau et au liquide chauffé modérément on ajoute par petites portions de l'acide chlorhydrique. Une partie du soufre se sépare en substance, le reste entre en dissolution sous forme d'acide sulfurique. Voyez pour le dosage du soufre et de l'acide sulfurique page 269. Du liquide, séparé par filtration du sulfate de baryum, on précipite à l'ébullition par l'acide sulfurique le baryum ajouté en

excès. Dans le liquide filtré on précipite d'abord le cuivre par l'hydrogène sulfuré et ensuite le fer par l'hydroxyde d'ammonium, après expulsion de l'hydrogène sulfuré et oxydation du protoxyde de fer. Il est convenable de doser le soufre dans un échantillon particulier, que l'on désagrège par fusion avec du carbonate de sodium et du nitrate de potassium (voy. p. 268). On trouvera dans le journal de *Frésenius*¹ des indications spéciales relativement à l'analyse des pyrites cuivreuses non grillées ou grillées. Si le minerai contient de l'argent, on peut doser ce métal par coupellation (voy. p. 298).

6. *Cuivres gris* ($4RS + R^2S^2$; dans cette formule, R peut représenter Cu^2 , Fe, Ag, Zn, et R'As ou Sb). — La méthode par le chlore est celle qui convient le mieux pour l'analyse de ces minéraux diversement composés². Pour appliquer cette méthode on se sert de l'appareil représenté par la figure 98. Du ballon A

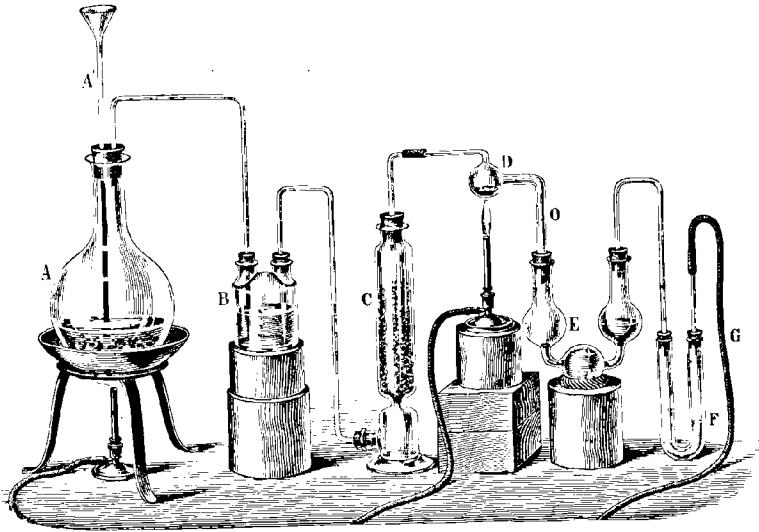


Fig. 98. Appareil pour l'analyse des cuivres gris.

se dégage du gaz chlore, qui est produit avec un mélange de 3 parties de sel marin et de 2 parties de peroxyde de manganèse, sur lequel on fait couler au moyen du tube à entonnoir A' un mélange de deux parties d'acide sulfurique et 5 parties d'eau. Ce mélange donne généralement à froid, mais en tout cas à une douce chaleur, un dégagement tranquille et régulier de chlore, duquel dépend en partie la réussite de l'analyse. Le chlore se dessèche dans le flacon à deux tubulures B contenant de l'acide sulfurique et dans le cylindre C renfermant du

¹ *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XVI, p. 535.

² A cause de l'importance qu'offre l'analyse par le chlore pour les cuivres gris et quelques autres combinaisons contenant du plomb et de l'antimoine, nous pouvons nous permettre de décrire ici avec détails la belle méthode indiquée par *Berzelius*, bien qu'on ne donne dans cet ouvrage qu'un court aperçu des méthodes purement analytiques, lorsqu'elles ne sont pas appliquées directement aux recherches industrielles.

chlorure de calcium et il arrive ensuite dans le tube à boule D. Celui-ci (fig. 99) est muni de deux tubulures inégales en diamètre, qui s'ouvrent dans la boule en deux points non diamétralement opposés. La substance est introduite par la tubulure la plus large et celle-ci est ensuite recourbée à angle droit dans son milieu. E et F sont des récipients remplis d'acide chlorhydrique étendu (1 d'acide chlorhydrique et 10 d'eau, mélange auquel on ajoute, suivant la teneur en antimoine, plus ou moins d'acide tartrique); en E s'adapte, à l'aide d'un bouchon percé, l'extrémité de la partie recourbée du tube à boule. Il ne faut employer pour la réunion des différentes parties de l'appareil que des tubes en caoutchouc exempt de soufre, à moins



qu'on ne préfère ne pas se servir de caoutchouc; il est évident que tous les joints doivent être parfaits. Afin d'absorber le gaz se dégageant de F, on le dirige dans un cylindre contenant de la sciure de

bois imprégnée d'alcool concentré et d'un peu d'éther, ou bien on le conduit directement dans le tuyau de la cheminée au moyen d'un long tube. Dès que tout l'appareil est rempli de gaz chlore et que le liquide des récipients en est saturé, on chauffe la boule d'abord très doucement, ensuite plus fortement, mais pas assez pour que le contenu de la boule entre en fusion. Les chlorures de soufre, d'antimoine, d'arsenic et une partie des chlorures de fer et de zinc distillent dans les récipients, tandis que les chlorures des autres métaux et l'autre portion des chlorures de zinc et de fer restent dans le tube à boule. La décomposition terminée, on chauffe la boule au moyen d'une flamme, afin de faire passer autant que possible dans le récipient les chlorures qui se trouvent dans la branche recourbée du tube à boule; on coupe le tube à peu près en O au moyen d'une bonne lime et immédiatement on ferme hermétiquement avec un bouchon l'orifice de la partie inférieure du tube. On abandonne pendant longtemps (24 heures) à eux-mêmes les récipients ainsi fermés. Au bout de ce temps, on enlève le bouchon avec précaution et, s'il se trouve encore des chlorures dans le tube, on les fait tomber dans le vase E avec de l'acide chlorhydrique un peu étendu, on verse le contenu des récipients dans un gobelet de verre, on expulse le chlore libre en chauffant, on précipite à l'ébullition l'acide sulfurique par le chlorure de baryum (si du soufre s'est séparé en substance, ce qui du reste arrive rarement, on le rassemble sur un filtre desséché à 100° et pesé et on le pèse sur ce dernier après dessiccation à 100°) et dans le liquide filtré le baryum en excès par l'acide sulfurique. On filtre et du liquide filtré on précipite par l'hydrogène sulfuré les sulfures d'arsenic et d'antimoine (en présence d'arsenic, on réduit d'abord l'acide arsénique en acide arsénieux par chauffage avec du sulfite de sodium et après une longue digestion on expulse l'acide sulfureux libre au moyen d'un courant d'acide carbonique). Après disparition de l'odeur d'hydrogène sulfuré, on filtre, on lave le précipité à l'eau froide et on le redissout dans l'eau régale. Cette solution est mélangée avec de l'acide tartrique, puis avec un excès d'hydroxyde d'ammonium (qui ne doit pas donner de précipité) et enfin avec de la mixture de magnésie. Après un repos d'un jour, on filtre pour séparer le précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien, on lave avec un mélange de

1 partie d'hydroxyde d'ammonium, de 3 parties d'eau et d'un peu d'alcool, on fait tomber le précipité desséché sur une feuille de papier glacé, on dissout dans un peu d'acide azotique étendu ce qui est resté adhérent au filtre, on évapore à sec au bain-marie cette dissolution et l'on chauffe le résidu au rouge faible; on introduit maintenant dans le creuset la masse principale du précipité et l'on chauffe d'abord tout doucement et à la fin au rouge intense; on pèse le pyroarséniate de magnésium ainsi formé ($Mg^2 As^2 O^7$). Si, à cause de la présence de grandes quantités d'antimoine, on ajoute beaucoup d'acide tartrique, on redissout dans l'acide chlorhydrique le précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien (parce que celui-ci peut contenir un peu de tartrate de magnésium) et, après addition d'un peu de mixture de magnésie, on précipite encore une fois par l'hydroxyde d'ammonium. L'antimoine est contenu dans le liquide filtré provenant de la séparation de l'arsenic; on le précipite sous forme de sulfure au moyen de l'hydrogène sulfuré et (après expulsion de l'hydrogène sulfuré) on rassemble le précipité sur un filtre desséché à 100° et pesé, on lave et on pèse ce dernier après l'avoir laissé sécher à l'air, puis desséché à 100° . On introduit dans un tube à boule pesé (fig. 99) tout ce que l'on peut détacher du précipité, on pèse de nouveau le tube pour savoir quelle quantité on a prise du précipité et l'on chauffe pendant longtemps doucement, afin d'expulser le soufre libre, en faisant passer un courant d'acide carbonique sec à travers le tube. Ce qui reste est du trisulfure d'antimoine, et avec son poids on calcule la quantité contenue dans tout le précipité.

Pendant l'analyse du liquide contenu dans les récipients on a dissous les chlorures du tube à boule dans l'acide chlorhydrique bouillant; après que l'on a étendu avec de l'eau, le chlorure d'argent reste et on le dose d'après la page 309; le cuivre est précipité par l'hydrogène sulfuré. Le liquide ferrugineux obtenu par filtration après cette précipitation est mélangé avec la solution du récipient contenant, après la séparation de l'acide sulfurique, de l'antimoine et de l'arsenic restants, le fer et le zinc, et ces deux métaux sont précipités par le sulfure d'ammonium, après sursaturation avec de l'hydroxyde d'ammonium; on laisse le précipité se déposer, on filtre en observant les précautions indiquées à propos de la filtration du sulfure de cuivre (on ajoute un peu de sulfure d'ammonium à l'eau de lavage), on dissout le précipité lavé dans l'acide chlorhydrique et, après expulsion de l'hydrogène sulfuré, on oxyde le fer en chauffant avec un peu de chlorate de potassium. S'il n'y a que du fer, on précipite l'hydroxyde de fer par l'hydroxyde d'ammonium, on lave bien à l'eau bouillante et par une forte calcination on transforme le précipité desséché en peroxyde de fer. En présence du zinc, on sépare et on dose le fer et le zinc d'après la page 328.

7. *Bournonite*, Pb Cu Sb S². (Voyez page 289.)

Fabrication. — **Dosage du cuivre et du soufre.** (Voyez *Matières premières*.)

Marche systématique de l'analyse des produits d'usines les plus importants.

1. **Matte de cuivre** (matte de concentration, matte pauvre), contenant généralement du cuivre, du fer et du soufre. — L'analyse est conduite de la même ma-

nière que celle des cuivres sulfurés (page 270). Lorsque les mattes de cuivre contiennent du nickel et du cobalt, la séparation et le dosage du fer, du nickel et du cobalt sont effectués d'après la page 350. Si la matte renferme de petites quantités de plomb, ce métal se sépare sous forme de sulfate avant la précipitation du cuivre (page 293); en présence de grandes quantités de plomb, l'analyse doit être faite par le chlore (page 271), si le soufre doit être dosé en même temps. Les chlorures de plomb, de cuivre et de fer restent dans le tube à boule, et on les dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant; on sépare le plomb par l'acide sulfurique, et le cuivre par l'hydrogène sulfuré. En présence de petites quantités de zinc et de manganèse, la solution un peu étendue contenant le fer sous forme de peroxyde est neutralisée avec du carbonate de sodium jusqu'à coloration rouge foncé et mélangée avec de l'acétate de sodium en assez grande quantité. A l'ébullition il se précipite de l'acétate basique de fer, que l'on sépare à l'aide d'un grand filtre, qu'on lave à l'eau bouillante (comme à froid de petites quantités du précipité se redissolvent, le lavage doit être fait rapidement) et qu'on redissout dans l'acide chlorhydrique. De la dissolution on précipite le peroxyde de fer par l'hydroxyde d'ammonium. Le liquide contenant le zinc et le manganèse est acidifié avec quelques gouttes d'acide acétique et saturé par l'hydrogène sulfuré, que cependant on ne fait passer dans le liquide que juste le temps nécessaire pour la précipitation complète du zinc. On traite le sulfure de zinc précipité d'après la page 336. Dans le liquide filtré, débarrassé de l'hydrogène sulfuré, on précipite à l'ébullition par le carbonate de sodium du carbonate de manganèse, qu'on transforme en Mn^2O^3 par chauffage au rouge et qu'on pèse sous cette forme.

2. **Loups** (d'après *Rammelsberg*). — Ces produits de composition très complexe (ils renferment du fer, du cuivre, du nickel, du cobalt, du soufre, du phosphore, du carbone, du molybdène et du vanadium), qui se forment dans l'opération de la fonte pour cuivre noir, sont décomposés par le chlore dans le tube à boule comme les cuivres gris (voy. page 271). A cause de l'action énergique du chlore, le courant de ce gaz et le chauffage doivent être réglés avec beaucoup de soin. Dans les récipients (qui renferment de l'acide chlorhydrique étendu) distillent les chlorures du soufre, du phosphore, du molybdène et du vanadium, ainsi qu'une partie du perchlorure de fer, tandis que les chlorures de cuivre, de nickel, de cobalt et la majeure partie du perchlorure de fer restent dans le tube à boule mélangés avec le charbon. Ces derniers sont dissous dans l'acide chlorhydrique étendu et par filtration séparés du charbon, que l'on rassemble sur un filtre pesé, qu'on pèse et dont on essaie la pureté par combustion (dans un courant d'oxygène, comme pour l'analyse élémentaire des substances organiques). On précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré (pag. 266). Pour précipiter le fer dans le liquide provenant de la filtration du sulfure de cuivre, on expulse l'hydrogène sulfuré, on suroxyde le protoxyde de fer en chauffant avec un peu de chlorate de potassium, on neutralise autant que possible le liquide en y ajoutant du carbonate de sodium et on mélange avec du carbonate de baryum (on prépare ce dernier au moment de l'expérience en mélangeant un léger excès de chlorure de baryum avec du carbonate d'ammonium et séparant le précipité par le filtre). Le précipité qui contient tout le

peroxyde fer et le carbonate de baryum en excès, est séparé par filtration, lavé à l'eau froide et dissous dans l'acide chlorhydrique. De la solution on précipite le baryum par l'acide sulfurique et l'on réunit le liquide filtré avec la solution contenant le fer provenant des récipients (voy. plus loin). Pour le dosage du nickel et du cobalt ainsi que pour d'autres méthodes de séparation du fer d'avec le nickel et le cobalt, voy. pages 350 et 352. Du liquide provenant des récipients on précipite (à chaud) le molybdène par l'hydrogène sulfuré, après en avoir expulsé le chlore dissous par un chauffage prolongé. Le molybdène ne se précipite que lentement et incomplètement, de sorte que le liquide doit être traité à plusieurs reprises par l'hydrogène sulfuré jusqu'à précipitation complète. On rassemble sur un filtre desséché à 120° et pesé le sulfure de molybdène précipité et on le pèse ; une portion aussi grande que possible du précipité (dont on détermine la quantité en desséchant encore une fois à 120° le filtre avec le reste de son contenu et le pesant) est calcinée dans un creuset de porcelaine pesé au milieu d'un courant d'hydrogène, jusqu'à ce que deux pesées consécutives donnent le même poids ; il est ainsi transformé en bisulfure de molybdène, MoS_2 , avec le poids duquel on calcule la quantité contenue dans tout le précipité. Le liquide filtré est saturé par l'hydroxyde d'ammonium et mis en digestion pendant longtemps avec du sulfure d'ammonium ; il se sépare du sulfure noir de fer, tandis que le vanadium reste en dissolution sous forme de sulfosel. On filtre pour séparer le sulfure de fer, on le lave avec de l'eau chargée de sulfure d'ammonium, en évitant autant que possible le contact de l'air, et on le dissout dans l'acide chlorhydrique. La solution, chauffée pour expulser l'hydrogène sulfuré et oxydée avec un peu de chlorate de potassium, est réunie avec celle du tube à boule contenant le fer et précipitée par l'hydroxyde d'ammonium ; en ajoutant quelques gouttes de sulfure d'ammonium à la solution ammoniacale filtrée, on essaie si par hasard elle ne renferme pas de petites quantités de nickel et de cobalt, que l'on dissout dans l'eau régale et qu'on dose à part. Le liquide contenant le vanadium est sursaturé par l'acide chlorhydrique, puis réduit à un petit volume et enfin évaporé à siccité complète dans un grand creuset en porcelaine ; on calcine le résidu pour volatiliser les sels ammoniacaux et le soufre et on le fond avec trois fois son poids de nitrate de potassium. On dissout la masse dans l'eau, on neutralise exactement par l'acide azotique et on sature à chaud par le chlorure d'ammonium ; après un long repos, il se sépare du vanadate d'ammonium, qu'on lave d'abord avec une solution saturée de chlorure d'ammonium, puis avec de l'alcool et qu'après dessiccation on transforme en acide vanadique, en le chauffant avec beaucoup de précaution (on incinère le filtre à part et on ajoute la cendre au reste de la masse) ; enfin, on pèse l'acide vanadique obtenu.

En l'absence de vanadium, on traite immédiatement par l'hydroxyde d'ammonium et le sulfure d'ammonium le liquide contenant le fer et le molybdène. Le sulfure de fer précipité est traité comme il est dit plus haut ; le liquide renfermant le molybdène sous forme de sulfosel est sursaturé par l'acide chlorhydrique, et tout le molybdène est ainsi précipité sous forme de sulfure (MoS_2), dont le traitement ultérieur a été indiqué plus haut.

Le soufre et le phosphore sont dosés dans des échantillons particuliers. Le

dosage du *soufre* est effectué comme on l'a dit précédemment par dissolution de la substance dans l'eau régale chauffée ou dans le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique et précipitation par le chlorure de baryum. Le dosage du *phosphore* offre de grandes difficultés : on dissout la poudre de la substance dans l'eau régale, on sursature la dissolution par le carbonate de baryum, on évapore à siccité et l'on fond la masse sèche dans un grand creuset de platine avec un peu de carbonate de sodium déshydraté et de nitrate de potassium (le premier doit être en grand excès, parce que autrement le creuset est attaqué). En épuisant la masse par l'eau, les sels alcalins des acides phosphorique, sulfurique, molybdique et vanadique se dissolvent, tandis que les oxydes des autres métaux restent et sont séparés par filtration. La solution est mise en digestion pendant quelque temps à une température modérée avec un excès de sulfure d'ammonium et mélangée avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide. Il se précipite du sulfure de molybdène qu'on sépare par le filtre ; de la solution rendue ammoniacale on précipite l'acide phosphorique par la mixture de magnésie et on le pèse sous forme de pyrophosphate de magnésium.

3. Scories de cuivre.— Elles renferment de l'acide silicique, de petites quantités de protoxyde de cuivre (seules les scories de raffinage contiennent de grandes quantités de cuivre), du protoxyde de fer, de l'alumine, de la chaux, de la magnésie, et souvent aussi de petites quantités de zinc, de plomb, de manganèse et de soufre ; les scories de raffinage contiennent en outre du nickel et du cobalt. Les procédés généralement employés pour la désagrégation des silicates sont applicables à la désagrégation des scories de cuivre. On délaye avec de l'eau la scorie réduite en poudre fine et on chauffe à l'ébullition la bouillie ainsi obtenue en ajoutant de l'acide chlorhydrique, ou bien, si la décomposition par l'acide chlorhydrique est difficile, on fond la poudre avec quatre fois son poids de carbonate de sodium déshydraté et ensuite on décompose la masse fondue par l'eau et l'acide chlorhydrique (voy. Scories de fer). Dans les deux cas, la solution est évaporée à sec, le résidu humecté avec de l'acide chlorhydrique et chauffé à l'ébullition après un repos d'une heure environ ; l'acide silicique est ensuite séparé par le filtre. Du liquide filtré on précipite le plomb et le cuivre par l'hydrogène sulfuré, on oxyde les sulfures métalliques précipités par l'acide azotique, on sépare le plomb sous forme de sulfate (page 286) et l'on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré (page 266). Les métaux (fer, aluminium, manganèse, calcium et magnésium), contenus dans la solution après la séparation du plomb et du cuivre, sont isolés d'après une des méthodes indiquées pour l'analyse des scories de fer, le fer ayant été préalablement transformé en peroxyde. L'analyse offre des difficultés particulières en présence de zinc et de nickel, surtout lorsqu'il y a en même temps du manganèse. Après la précipitation du plomb et du cuivre, on sépare le fer par le carbonate et l'acétate de sodium (page 274), du liquide filtré on précipite le zinc, le nickel et le manganèse par le sulfure d'ammonium, on lave le précipité avec de l'eau contenant du sulfure d'ammonium, en évitant autant que possible le contact de l'air (si de petites quantités de nickel restent en dissolution, on les sépare en mélangeant la dissolution avec de l'acide acétique jusqu'à réaction acide faible et en la laissant reposer pendant quelque temps à une température modérée) et l'on traite le préci-

pité par l'acide chlorhydrique. Le sulfure de nickel demeure non dissous; on le dissout dans l'eau régale; de la solution on précipite le nickel à l'ébullition par l'hydroxyde de potassium (si le sulfure de nickel est en grande quantité, il faut aussi doser le cobalt qu'il renferme) (voy. pages 350 et suiv.). Le zinc et le manganèse se dissolvent, et on les sépare et les dose d'après la page 336.

On dose le soufre dans un échantillon particulier en dissolvant la poudre dans l'eau régale ou la fondant avec du carbonate de sodium et du nitrate de potassium et, après séparation de l'acide silicique, précipitant l'acide sulfurique formé par le chlorure de baryum.

4. Cuivre micaé. — C'est une combinaison essentiellement composée des oxydes de l'antimoine, du cuivre et du nickel, qui se trouve dans le cuivre noir, lorsqu'il a été préparé avec des minerais contenant de l'antimoine et du nickel; il reste sous forme de lamelles jaune d'or, quand on dissout le cuivre dans l'acide azotique. On dissout une quantité pesée dans l'eau régale et de la solution fortement étendue on précipite le cuivre et l'antimoine par l'hydrogène sulfuré. Après lavage, on introduit les sulfures métalliques précipités dans un ballon avec un excès de solution concentrée de sulfure de potassium et, ayant bouché le vase, on laisse digérer le tout à une température modérée pendant longtemps en agitant fréquemment, après quoi on enlève le bouchon et on chauffe à l'ébullition pendant quelques instants; le sulfure d'antimoine entre alors en dissolution, tandis que le sulfure de cuivre reste. On calcine ce dernier dans un courant d'hydrogène et on le pèse sous forme de protosulfure (voy. page 266). Il reste avec le sulfure de cuivre de petites quantités de plomb, que l'on dose de la manière suivante : on oxyde le sulfure de cuivre pesé par l'acide azotique, on évapore la solution avec de l'acide sulfurique, afin d'expulser l'acide azotique et l'on rassemble le sulfate de plomb sur un filtre desséché à 120° et pesé (voy. page 286). On sursature la solution de l'antimoine avec de l'acide sulfurique étendu et on laisse digérer pendant longtemps, afin d'expulser l'hydrogène sulfuré mis en liberté. On traite le sulfure d'antimoine d'après la page 275. Du liquide restant après la séparation du cuivre et de l'antimoine, l'hydrogène sulfuré en ayant été expulsé par évaporation, on précipite à l'ébullition l'hydroxyde de nickel par l'hydroxyde de potassium, on lave avec soin le précipité, on le dessèche, on le calcine et on le pèse sous forme d'oxyde de nickel.

On trouve la quantité de l'oxygène en déterminant la perte de poids qu'une partie de la substance éprouve en la chauffant au rouge intense dans un courant d'hydrogène, jusqu'à poids constant.

5. Cuivre noir. — Outre le cuivre, le fer, le plomb, le nickel et le soufre sont les éléments que l'on rencontre le plus fréquemment dans ce produit; on y trouve en outre, mais généralement en petite quantité, de l'antimoine, de l'arsenic, de l'argent, du zinc, du bismuth et du cobalt. L'argent ne peut être dosé que par coupellation (page 298); sa quantité est généralement si faible qu'on peut ne pas en tenir compte dans l'analyse du cuivre noir. La teneur en soufre est déterminée dans un échantillon particulier par dissolution dans l'eau régale et précipitation de l'acide sulfurique formé au moyen du chlorure de baryum.

Pour doser les métaux, on dissout dans l'acide azotique une grande quantité du cuivre noir ; suivant la proportion des impuretés et le but de l'analyse, on prend pour l'essai au moins 5 à 10 grammes ; pour le dosage du bismuth et des autres substances qui ne sont qu'en faible proportion on prend des quantités beaucoup plus grandes. Tous les métaux entrent en dissolution ; il reste un résidu blanc, qui peut contenir la majeure partie de l'antimoine, ainsi que l'arsenic et de petites quantités de plomb et de cuivre. On le met en digestion avec une solution concentrée de sulfure de potassium, qui dissout l'arsenic et l'antimoine sous forme de sulfosels, tandis que les sulfures de cuivre et de plomb restent. Ces derniers sont oxydés par l'acide azotique et ajoutés à la solution principale. De celle-ci on précipite le plomb sous forme de sulfate en l'évaporant à un très petit volume avec de l'acide sulfurique (afin d'expulser l'acide azotique) et étendant ensuite avec de l'eau additionnée d'un peu d'alcool (page 286) et ensuite par l'hydrogène sulfuré le cuivre et le bismuth sous forme de sulfures, que l'on dissout dans l'acide azotique et que l'on sépare d'après la page 266. En présence d'arsenic, on fait d'abord digérer les sulfures avec la solution de sulfure de potassium qui a servi pour épuiser le résidu de la dissolution du cuivre noir dans l'acide azotique ; de la solution des sulfosels on précipite les sulfures d'arsenic et d'antimoine par l'acide sulfurique étendu et on les traite ensuite d'après la page 275. Maintenant il ne reste plus que le liquide qui renferme le fer, le nickel, le cobalt et le zinc. On l'évapore pour expulser l'hydrogène sulfuré, on le chauffe avec quelques cristaux de chlorate de potassium pour suroxyder le protoxyde de fer, on le mélange avec du carbonate de sodium jusqu'à coloration rouge foncé ou production d'un léger trouble (le liquide doit encore être fortement coloré par la présence du peroxyde de fer dissous) et l'on chauffe à l'ébullition avec de l'acétate de sodium ; il se précipite de l'acétate de fer basique, qui est lavé à l'eau bouillante, puis dissous dans l'acide chlorhydrique, après quoi le fer est précipité de la dissolution sous forme d'hydroxyde avec de l'hydroxyde d'ammonium. Pour la séparation du zinc d'avec le nickel et le cobalt voyez pages 353 et 359, pour celle du nickel et du cobalt page 353. Comme le nickel, le zinc et le cobalt ne se trouvent généralement qu'en petite quantité et que la séparation exacte de ces métaux les uns des autres n'est pas sans difficultés, on se contente fréquemment de précipiter (à l'ébullition) les trois métaux ensemble par le carbonate de sodium, de transformer les carbonates en oxydes par calcination, de peser ces derniers et d'indiquer simplement la présence de chacun de ces métaux.

L'analyse du cuivre noir est beaucoup facilitée par la séparation électrolytique du cuivre en solution acide ; seulement le bismuth se précipite avec le cuivre (voy. page 266). Relativement aux précautions nécessitées par la présence de l'antimoine et de l'arsenic, voyez page 266. Le plomb se sépare au pôle positif sous forme de peroxyde et, s'il est en petite quantité, on le pèse sous cette forme ; dans le cas contraire, on le sépare de la spirale platine avec de l'acide sulfureux et on le pèse à l'état de sulfate (page 286).

Produit. — *Généralités.* — Le cuivre peut contenir de l'argent, du cobalt, du nickel, du soufre, du plomb, du bismuth, du fer, de l'étain, de l'antimoine et de l'arsenic. Cependant, d'après *Hampe*, la plupart de ces substances ne sont

pas sous forme métallique, mais à l'état d'arséniates et d'antimoniates. En outre, le protoxyde de cuivre se rencontre fréquemment parmi les éléments qui nuisent aux propriétés du cuivre. La recherche *qualitative* de ces impuretés, qui la plupart ne se trouvent qu'en proportion très faible; est assez compliquée et généralement sans but, parce que c'est à peine si la constatation de la présence de l'une ou de l'autre de ces substances permet de tirer des conclusions utiles sur la qualité du cuivre; elle n'a de l'importance que lorsqu'on connaît en même temps la quantité des substances en question. Lors donc qu'il s'agit de l'essai chimique du cuivre, l'analyse *quantitative* complète, qui est longue et difficile, permet seule de résoudre la question (voy. plus loin).

a. Cuivre de ciment. — Son analyse offre des difficultés, parce que les particules de grosseur différente n'ont pas toujours une égale composition, ce qui empêche que l'on puisse prendre un échantillon moyen exact. Dans ce but, *Frésenius*¹ sépare au moyen d'un tamis une grande quantité pesée de la substance en trois sortes différentes : poudre fine, moyenne et grossière; de chaque sorte il prend la dixième partie et y dose le cuivre, et avec les quantités ainsi trouvées il calcule la teneur moyenne.

b. Cuivre affiné et cuivre raffiné. — Le cuivre métallique contient les mêmes éléments que le cuivre noir, mais en quantité beaucoup moindre. Comme la présence d'autres métaux, même en faible proportion, influe beaucoup sur les propriétés du cuivre, une analyse exacte de ce dernier offre souvent une grande importance, mais présente aussi de grandes difficultés. En outre, le cuivre affiné contient de l'oxygène, qui se trouve en combinaison avec une partie du cuivre sous forme d'oxydule, ainsi qu'avec d'autres métaux et qu'il est important de doser. — Relativement à l'analyse du cuivre métallique, voyez : *Abel et Field*. *Dingl. pol. Journ.* t. CLXXIII, p. 554; *Reischauer*, *ibid.* p. 175. Mais c'est surtout *Hampe* qui a fait une étude approfondie des méthodes de dosage de tous les éléments contenus dans le cuivre et il a décrit la marche de l'analyse avec tous les détails nécessaires; son travail, qui ne peut pas être donné en extrait, se trouve dans le journal de *Frésenius*².

Alliages de cuivre.

1. *Cuivre et zinc* (voy. aussi page 343.) — On dissout l'alliage dans l'acide azotique, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré (page 266), et le zinc dans le liquide filtré bouillant par le carbonate de sodium (page 355). Relativement aux règles à observer pour la séparation du cuivre d'avec le zinc, voyez page 268.

2. *Cuivre et nickel* (voy. page 359); *cuivre, zinc et nickel* (voy. page 360).

3. *Cuivre et étain.* — Dans une grande capsule profonde recouverte avec une plaque de verre, on traite l'alliage avec de l'acide azotique (à 1,2 de densité) exempt de chlore et étendu. Après décomposition complète, on évapore à siccité

¹ *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XV, p. 65.

² *Ibid.*, t. XIII, p. 199.

au bain-marie, on humecte encore une fois la masse avec de l'acide azotique et on évapore de nouveau à sec au bain-marie. Le résidu tout à fait sec est humecté avec de l'acide azotique et, après une courte digestion, chauffé avec de l'eau jusqu'à ébullition de celle-ci. L'azotate de cuivre se dissout, tandis que l'acide stannique reste ; on sépare ce dernier par filtration, on le lave et on le calcine après dessiccation. Le cuivre est précipité de la dissolution par l'hydrogène sulfuré et pesé sous forme de protosulfure (page 266). L'acide stannique renferme fréquemment de petites quantités de cuivre et il faut pour cette raison en essayer la pureté.

*Busse*¹ recommande le procédé suivant pour obtenir un acide stannique exempt de cuivre. On décompose l'alliage par un mélange de 6 C. C. d'acide azotique concentré avec 5 C. C. d'eau ; une fois la réaction passée on chauffe pendant quelque temps, on étend avec 50 C. C. d'eau bouillante (l'emploi de l'eau bouillante a pour but d'augmenter la densité de l'acide stannique, qui alors se dépose plus rapidement), on laisse déposer et on filtre pour séparer l'acide stannique précipité.

4. *Cuivre, étain, zinc, plomb.* — La séparation de l'étain a lieu comme en 3 ; la solution filtrée est évaporée avec de l'acide sulfurique jusqu'à dégagement de vapeurs sulfuriques, puis étendue avec de l'eau additionnée d'un peu d'alcool ; il se sépare du sulfate de plomb, qu'on dose d'après la page 286. Le cuivre et le zinc contenus dans la dissolution sont traités comme en 1.

5. *Cuivre et argent.* — De la solution azotique l'argent est précipité par l'acide chlorhydrique (page 309), le cuivre par l'hydrogène sulfuré (page 266).

6. *Cuivre et or ; cuivre, argent et or* (voy. or).

7. *Cuivre phosphoreux ; bronze phosphoreux.* — La substance est dissoute dans l'eau régale chauffée. De la solution, après expulsion du chlore, le cuivre (et l'étain) est précipité par l'hydrogène sulfuré, et dans le liquide filtré on précipite l'acide phosphorique, après sursaturation par l'hydroxyde d'ammonium, avec la mixture de magnésie. S'il y a de l'étain, on verse les sulfures métalliques dans une grande capsule en porcelaine, on incinère le filtre, on y ajoute la cendre, on oxyde par l'acide azotique et ensuite on sépare l'étain et le cuivre (voy. plus haut). L'acide stannique calciné est encore une fois chauffé au rouge après addition d'un peu de carbonate d'ammonium, afin d'éliminer les dernières traces d'acide sulfurique.

4. PLOMB.

Généralités. — Le *minerai* le plus important pour l'extraction du plomb est la *galène* ; les autres combinaisons, qui dans la nature se rencontrent le plus souvent avec la galène, n'offrent que peu d'intérêt. Cependant, comme la galène est rarement pure, mais mélangée en proportions variables avec d'autres sulfures métalliques, son traitement est rarement limité à l'extraction du plomb. L'argent accompagne ordinairement la galène, dans laquelle on peut dire qu'il

¹ Zeitschrift für anal. Chem., t. XVII, p. 60.

ne manque jamais ; on y trouve aussi fréquemment du cuivre, de l'arsenic, de l'antimoine et du zinc, de sorte que l'extraction du plomb est presque toujours réunie à celle de l'argent, et fréquemment aussi à celle du cuivre, du zinc et de l'arsenic. L'essai des minerais, de même que celui des *produits métallurgiques*, comprend, par suite, non seulement la détermination de la teneur en plomb, mais encore le dosage de l'argent et aussi, suivant la nature des minerais, celui du cuivre, du zinc et de l'arsenic. La teneur en argent est généralement si faible qu'elle ne peut être déterminée que difficilement par voie humide (surtout à cause de la solubilité du chlorure d'argent dans une solution de chlorure de plomb). Les méthodes à l'aide desquelles on dose les métaux qui accompagnent le plomb sont décrites à propos de ces derniers. Relativement au procédé à suivre pour le dosage simultané de tous les métaux utilisables industriellement, voyez l'Appendice à ce chapitre. On dose rarement le soufre dans la galène et les produits métallurgiques ; on détermine régulièrement la teneur en plomb, argent et cuivre des *produits intermédiaires* (matte de plomb, plomb d'œuvre, litharge, scories). Le *produit*, le plomb, qui depuis l'emploi des nouvelles méthodes de fabrication est livré dans un état de pureté particulière, que l'on exige pour ses nombreuses applications, est contrôlé par des analyses régulières effectuées avec beaucoup de soin.

Le *dosage du plomb* pour les usages industriels présente toujours des difficultés ; nous ne possédons pas encore une méthode généralement applicable, correspondant à toutes les exigences de l'industrie, à l'aide de laquelle on puisse déterminer rapidement la teneur exacte en plomb. Presque partout on se sert encore des anciennes *méthodes par voie sèche* légèrement modifiées, qui dans la main d'un essayeur habile donnent bien des résultats concordants, mais non la teneur réelle en plomb. Cependant, comme ces méthodes imitent en petit les opérations auxquelles doit être soumis le minerai en vue de l'extraction du plomb (et comme, par suite, les propriétés du plomb extrait et le mode d'action des fondants employés pour la fusion du minerai permettent quelquefois de tirer des conclusions qui ne sont pas sans importance pour la pratique), et comme en outre elles n'exigent qu'une faible dépense et peu de temps, elles sont, malgré leur inexactitude, préférées aux *essais par voie humide*, qui sont beaucoup plus longs ; la valeur du minerai est déterminée d'après les résultats des essais par voie sèche. Ces derniers deviennent surtout inexacts, et même tout à fait inapplicables, lorsqu'il y a en même temps dans le minerai de grandes quantités d'autres métaux. En combinant ensemble la voie sèche et la voie humide (*méthode par l'acide sulfurique*), on a réalisé dans ces derniers temps un progrès qui offre beaucoup d'importance, maintenant que l'on exige des résultats des essais une grande exactitude. Cette méthode offre en outre cet avantage, qu'après la séparation du plomb de la solution par voie humide on peut ensuite dans le même échantillon doser le cuivre et s'il y a lieu les autres métaux. La méthode par l'acide sulfurique est maintenant généralement employée pour la détermination de la teneur en plomb des minerais, tandis que les produits des usines, les scories, etc., ne sont le plus souvent essayés que par voie sèche.

Jusqu'à présent les *méthodes volumétriques* ne sont presque pas employées. Cela tient tout d'abord aux difficultés que présentent la désagrégation des mine-

rais de plomb sulfurés et la transformation du plomb en une forme convenable pour le dosage volumétrique; en outre, les méthodes volumétriques proposées ne sont généralement susceptibles que d'applications très restreintes, parce qu'elles supposent l'absence d'un grand nombre de métaux qui se rencontrent ordinairement avec le plomb, et dont la séparation préalable rend le procédé trop compliqué. Il résulte de là que, lorsqu'on exige une grande exactitude, il faut doser le plomb par la méthode pondérale.

Les tentatives faites pour séparer le plomb de ses dissolutions, par *voie électrolytique*, et en déterminer la quantité, ne paraissent pas jusqu'à présent avoir donné des résultats satisfaisants, bien que l'on sache depuis longtemps que le métal en solution acide se dépose facilement et complètement au pôle positif sous forme de peroxyde (si la dissolution ne contient pas de trop grandes quantités de plomb). Cependant, le peroxyde de plomb est toujours hydraté et il ne peut par suite être pesé sous cette forme. Néanmoins il est permis de penser que l'on parviendra à rendre applicable au dosage du plomb, bien que dans des limites restreintes, la méthode électrolytique, dont on s'est servi avec tant de succès pour le dosage du cuivre, du nickel et du cobalt.

Matières premières (minerais de plomb). — Dosage du plomb.

ESSAIS PAR VOIE SÈCHE¹.

Suivant que l'on a affaire à des combinaisons sulfurées ou non sulfurées (minerais oxydés, scories de plomb, etc.), on emploie des méthodes différentes, qui pour les minerais sulfurés varient avec la nature des éléments étrangers. Parmi les nombreuses méthodes usitées dans la pratique, nous ne mentionnerons que les suivantes, qui sont surtout employées dans les usines allemandes, et nous renverrons pour plus de détails à l'ouvrage de *Balling*².

1. Méthode pour les minerais de plomb exempts de soufre, et les produits des usines. — Dans une tute à plomb ou un têt à bords élevés on mélange environ 5 gr. du minerai avec une quantité trois ou quatre fois plus grande de flux noir ou d'un mélange de carbonate de potassium et de farine et l'on couvre avec une couche de sel marin. Les tutes sont chauffées dans un fourneau à moufles d'abord doucement et ensuite plus fortement jusqu'à fusion complète de la masse; on chauffe pendant un temps variable avec la fusibilité du mélange.

Si la substance essayée contient de petites quantités de soufre ou d'arsenic, on ajoute 5 à 10 pour 100 de fer sous forme de fil ou de pointes. Dans tous les cas, il faut faire en sorte que la scorie devienne tout à fait fluide, afin que les petits globules de plomb isolés puissent se réunir en un gros culot unique. Si le culot de plomb obtenu est cassant, il contient de l'antimoine, duquel on peut le débarrasser, du moins en partie, par une refonte avec du carbonate de potassium.

2. Méthodes pour les minerais sulfurés qui sont pauvres en autres sul-

¹ Y compris la méthode par l'acide sulfurique.

² *Manuel de l'art de l'Essayeur*, traduit de l'allemand par L. GAETIEN, p. 441.

fures métalliques. — Dans les méthodes le plus fréquemment en usage, le minerai est fondu avec du flux noir et du fer. Au point de vue de leur mise en pratique, les différentes méthodes se distinguent, abstraction faite de modifications peu importantes, par la manière dont le fer est employé.

a. Essai dans des tutes en argile (usité, par exemple, à Freiberg). — Au fond d'une tute (page 247) on dépose 3,75 gr. du minerai. On met par-dessus un petit morceau de gros fil de fer (ayant à peu près 6 à 9 millimètres de longueur avec un diamètre de 4 à 5 millimètres), puis une couche de 11 à 12 gr. de flux noir (ou d'un mélange de 5 parties de carbonate de potassium avec une partie de farine), enfin 1 à 2 grammes de borax et un peu de colophane; on couvre le tout avec une couche de sel marin sec, sur laquelle on place un morceau de charbon de bois. La tute, munie de son couvercle (le pied détaché d'une tute hors d'usage), est chauffée dans un fourneau à mouffles ou à vent pendant 3 quarts d'heure à une heure et demie, suivant la nature du minerai. On laisse refroidir et, en frappant à l'aide d'un marteau, on détache du culot de plomb la scorie et le fil de fer qui souvent y adhère solidement. Le fil de fer doit avoir une grosseur suffisante pour qu'on puisse en séparer facilement les globules de plomb. Du reste, si l'opération est bien conduite, le plomb se prend en un gros culot unique; dans le cas contraire, on a chauffé trop faiblement ou pas assez longtemps. Avec une galène pure, on obtient à peu près la teneur exacte, mais avec un minerai impur elle est beaucoup plus faible, bien que le cuivre et l'antimoine passent en majeure partie dans le plomb. La teneur en argent du culot de plomb est déterminée par une expérience particulière (page 298) et lorsqu'elle s'élève à 1 pour 100 et plus, on la porte en déduction, autrement on la néglige. On procède de la même manière pour le cuivre, qui est dosé par raffinage (page 254) ou mieux par la méthode suédoise (page 261). En présence de grandes quantités d'antimoine, la méthode n'est pas applicable; si la teneur en antimoine est faible, on la néglige. Le zinc et l'arsenic se volatilisent en majeure partie pendant la fusion (une petite quantité de l'arsenic se combine avec le fer), de sorte que le culot de plomb ne renferme que de légères traces de ces métaux.

b. Essai dans des creusets en fer. — Il est employé dans un grand nombre d'usines (du Harz supérieur, du Rhin, de l'Angleterre, de la Belgique, de la France, etc.). Un creuset en fer forgé de 8 à 12 centimètres de hauteur est chauffé au rouge dans un fourneau à vent, pendant que l'on y introduit successivement 25 à 50 gr. du minerai de plomb, 12 à 15 gr. de carbonate de potassium et une couche de sel marin décrépité. Après avoir couvert le creuset, on élève peu à peu la température et on le laisse dans le feu pendant encore 10 ou 15 minutes. On verse le contenu du creuset, quand il est encore fluide, dans une lingotière frottée avec du graphite. Si de petits globules de plomb sont encore disséminés dans la scorie, on fond celle-ci encore une fois avec un peu de carbonate de potassium ou de crème de tartre. Cette méthode se distingue de la précédente en ce qu'elle est d'une exécution plus rapide et plus facile; elle donne en outre des résultats plus exacts, parce qu'on opère sur de plus grandes quantités. Un seul creuset peut servir pour un grand nombre d'essais. En Angleterre, le lit de fusion est composé de la manière suivante : 50 gr. de minerai, 50 gr. de carbonate de sodium, 3 gr. de crème de tartre, ou 21 gr. de carbonate

de sodium, 9 gr. de borax et 3 gr. de crème de tartre. Ce qui a été dit précédemment relativement à l'influence des métaux étrangers convient aussi pour ce cas.

c. Essai par le cyanure de potassium. — D'après la méthode de *Levol*, on emploie comme corps désulfurant le cyanure de potassium à la place du fer. Une partie de galène est fondue avec une partie de prussiate jaune de potasse déshydraté et $\frac{1}{2}$ partie de cyanure de potassium. Cependant, d'après *Rose*, cette méthode ne convient pas pour la galène, tandis qu'elle donne de bons résultats avec l'oxyde, le sulfate et le phosphate de plomb (une partie de la substance et 5 parties de cyanure de potassium)⁴.

3. Méthodes pour les minerais sulfurés mélangés avec de grandes quantités d'autres sulfures métalliques (ainsi que pour les alliages de plomb : plomb d'œuvre, plomb dur, etc.).

a. Méthode par l'acide sulfurique. — Suivant la teneur en plomb du minerai, qui doit être réduit en poudre très fine, on en prend 5 à 10 gr., que dans une capsule en porcelaine profonde on décompose par l'acide azotique à une température modérée; on ajoute à la dissolution de l'acide sulfurique étendu et on évapore presque à siccité. On étend avec de l'eau et on filtre pour séparer le sulfate de plomb non dissous (avec la gangue, le soufre et les combinaisons de l'arsenic et de l'antimoine), puis dans une tute à plomb on fond sous une couche de sel marin le résidu retenu par le filtre avec du carbonate de potassium, de la farine (flux noir) et du fer. On peut aussi, après avoir calciné le résidu dans un creuset de porcelaine, le chauffer au rouge avec 5 fois son poids de cyanure de potassium additionné d'un peu de carbonate de sodium. Si ensuite on épuise la masse avec de l'eau, le plomb reste sous forme d'un ou de plusieurs globules; on le lave par décantation avec de l'eau alcoolisée, on le dessèche et on le pèse.

Si le minerai renferme de l'antimoine, il est convenable de le dissoudre dans l'eau régale et d'évaporer ensuite la dissolution avec de l'acide sulfurique, bien que par ce moyen on n'arrive pas à séparer complètement l'antimoine.

Quelquefois (comme à Freiberg) on combine aussi la voie sèche et la voie humide de la manière suivante : on fond d'abord le minerai, d'après la page 285, en un culot impur et ensuite par voie humide on sépare le plomb de ce dernier sous forme de sulfate, que l'on pèse (page 286).

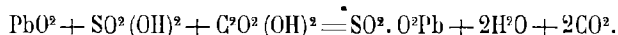
b. Essai par le carbonate de potassium. — Cette méthode, très employée autrefois, ne convient que pour l'essai des minerais riches en antimoine; du reste, elle ne mérite pas d'être recommandée et c'est pour cela qu'elle est généralement remplacée par d'autres méthodes. Dans un creuset placé dans un moufle fermé, on chauffe au rouge intense jusqu'à fusion complète, sous une couche de sel marin, une partie du minerai avec 3 ou 4 parties de carbonate de potassium purifié (s'il y a des éléments terreux, on ajoute une quantité correspondante de borax). On ouvre ensuite le moufle et on chauffe encore pendant 20 minutes environ, les événements étant fermés; après un nouveau chauffage de 15 minutes dans le moufle fermé, on retire le creuset et, après refroidissement, on pèse le plomb dépouillé de la scorie.

⁴ Voyez *BALLING, Manuel de l'art de l'Essayeur*, p. 446.

ESSAIS PAR VOIE HUMIDE.

1. Méthodes volumétriques. — Parmi les nombreuses méthodes proposées pour le dosage volumétrique du plomb, on peut mentionner les suivantes.

a. Méthode de Streng (un peu modifiée). — On décompose la galène réduite en poudre fine en la chauffant avec de l'acide azotique ou chlorhydrique, on sursature, sans filtrer, avec de l'hydroxyde de potassium, on ajoute à la dissolution une solution de chlorure de chaux et l'on chauffe; il se précipite du peroxyde de plomb, qu'on sépare par le filtre et qu'on lave. A l'aide de la fiole à jet, on fait ensuite tomber le peroxyde de plomb du filtre dans un gobelet de verre, puis au moyen d'une burette on fait couler un volume déterminé et en excès d'une solution d'acide oxalique de richesse connue, on ajoute de l'acide sulfurique et l'on chauffe. Il se produit alors un dégagement d'acide carbonique et il se forme du sulfate de plomb, d'après l'équation suivante :



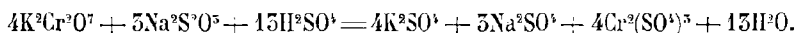
A l'aide d'une solution de caméléon, on dose la quantité d'acide oxalique non décomposée; la quantité d'acide oxalique décomposée correspond à la quantité du peroxyde de plomb. On peut aussi, sans décomposer préalablement la galène par les acides, l'arroser avec de l'hydroxyde de potassium, après l'avoir réduite en poudre fine, puis la chauffer avec une solution de chlorure de chaux pour la transformer en peroxyde de plomb.

b. Méthode de Hempel. — Dans une solution azotique aussi neutre que possible on fait couler à l'aide d'une burette une solution d'acide oxalique, jusqu'à ce que l'on soit sûr que tout le plomb est précipité, on neutralise la solution avec soin par l'hydroxyde d'ammonium (jusqu'à ce qu'elle bleuisse une bande de papier de tournesol), on étend à un volume déterminé, on laisse l'oxalate de plomb se déposer et, avec une pipette, on prend du liquide clair un volume déterminé, dans lequel on dose l'acide oxalique en excès par le permanganate de potassium, et on calcule la quantité de plomb qui correspond au liquide total. Cette méthode, d'ailleurs convenable, ne peut cependant avoir que des applications très restreintes, parce qu'elle suppose que le plomb est dissous dans l'acide azotique (lorsqu'on traite le sulfure de plomb par l'acide azotique, il se forme du sulfate de plomb en même temps que l'azotate) et qu'il n'y a pas d'autres métaux précipitables par l'acide oxalique. On peut aussi séparer par filtration l'oxalate de plomb précipité (dans ce cas il n'est pas nécessaire d'employer de l'acide oxalique titré), le dissoudre dans l'acide azotique après lavage, et dans cette dissolution, étendue et chauffée avec de l'acide azotique presque jusqu'à l'ébullition, doser l'acide oxalique par titrage avec le caméléon.

*[c. Méthode de W. Diehl*¹. — Cette méthode repose sur la précipitation du plomb en solution acétique par le bichromate de potassium et le dosage en solution acide de l'acide chromique en excès par l'hyposulfite de sodium. Les minerais

¹ *Wagner*, Jahresbericht der chem. Technologie, 1880, p. 192.

sont désagrégés par l'eau régale et l'acide sulfurique étendu, la solution est évaporée jusqu'à commencement de volatilisation de l'acide sulfurique, puis étendue avec de l'eau; on la fait ensuite bouillir pour dissoudre le sulfate de peroxyde de fer; on filtre après refroidissement, on lave le résidu avec de l'eau chargée d'acide sulfurique en le laissant autant que possible dans le ballon, puis on le dissout dans ce dernier et sur le filtre avec 15 C. C. d'une solution d'acétate neutre d'ammonium et 50 C. C. d'eau; on lave à l'acide chlorhydrique bouillant, si c'est nécessaire. A la solution froide on ajoute quelques gouttes d'acide acétique, puis une solution de bichromate de potassium (contenant 7,58 gr. du sel par litre; 1 C. C. = 0,01055 Pb), jusqu'à ce qu'il y en ait un excès de 2 C. C. environ; au bout d'une demi-heure on filtre, on lave quatre fois avec de l'eau froide, on acidifie le liquide filtré (environ 300 C. C.) avec 20 à 25 C. C. d'acide sulfurique étendu (1 et 2), on porte à l'ébullition et on ajoute goutte à goutte une solution d'hyposulfite de sodium (renfermant 4 à 5 gr. de ce sel par litre), jusqu'à décoloration complète, en ayant soin de faire bouillir au moment de l'addition des dernières gouttes. La réaction est très nette; seulement, en présence de grandes quantités d'acide chromique, la liqueur ne se décolore pas, mais prend une teinte légèrement verdâtre. La réduction est représentée par la formule suivante :



La méthode donne de bons résultats; en analysant du plomb pur, l'auteur a trouvé 99,42, 99,24, 100,00 et 100,00 pour 100.]

2. Dosage du plomb par la méthode pondérale. — La galène, ainsi que d'autres minerais sulfurés contenant du plomb se décomposent en dégageant de l'hydrogène sulfuré, lorsqu'on les chauffe en poudre très fine avec de l'acide chlorhydrique¹. On filtre pour séparer la gangue non dissoute et on lave pendant longtemps à l'eau bouillante. On fait couler le liquide filtré bouillant dans un excès d'acide sulfurique étendu, on évapore jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs d'acide sulfurique et, après refroidissement, on étend avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu d'alcool. On rassemble le résidu de sulfate de plomb sur un filtre desséché à 120° et pesé, on le lave avec beaucoup de soin avec de l'alcool étendu et, après dessiccation à 120°, on le pèse sur le filtre.

En présence de grandes quantités d'antimoine cette méthode n'est pas applicable. On décompose alors le minerai dans un ballon par l'acide azotique, on sursature par l'hydroxyde d'ammonium, on ajoute un grand excès d'une solution concentrée d'hydrosulfure d'ammonium, on ferme le ballon avec un bouchon, et on laisse digérer au bain de sable pendant 24 heures à une température modérée. Au bout de ce temps, on enlève le bouchon, on chauffe le liquide encore quelques instants à l'ébullition et on filtre pour séparer les sulfures métalliques précipités (et la gangue). Après avoir desséché le filtre avec son contenu, on fait tomber ce dernier dans une capsule en porcelaine, on carbonise dans un creuset en porcelaine à une température modérée le filtre avec les particules du précipité qui y adhèrent encore et l'on ajoute le résidu à la masse

¹ Voyez *Rammelsberg*, *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, 1874, p. 544.

principale. On fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique et l'on dose ensuite le plomb comme il a été dit précédemment.

Le meilleur moyen à employer pour décomposer les minerais de composition complexe consiste à les traiter par le chlore (page 271).

Méthode du Bleiberg. — Au Bleiberg, en Carinthie, on a employé le procédé suivant pour le dosage du plomb dans la galène et d'autres minerais. Le minerai réduit en poudre fine est mis en digestion avec de l'acide azotique concentré jusqu'à décomposition complète et le liquide, après addition d'acide sulfurique, est évaporé presque à moitié. Après traitement par l'eau, il reste : du sulfate de plomb, du soufre, de l'acide silicique, du sulfate de calcium et du sulfate de baryum, que l'on recueille sur un filtre, qu'on lave et qu'on fait digérer pendant une heure avec une solution concentrée de carbonate de sodium ; les sulfates (à l'exception du sulfate de baryum) sont ainsi transformés en carbonates. On sépare ceux-ci par le filtre, on les lave et on les dissout dans l'acide azotique étendu, puis de cette dissolution on précipite le plomb sous forme de sulfate par l'acide sulfurique. En présence de grandes quantités de chaux, la méthode est inexacte, parce que le sulfate de calcium, par suite de sa difficile solubilité, ne peut être que difficilement éliminé par les lavages, et d'un autre côté un long lavage entraîne la dissolution d'un peu de sulfate de plomb. S'il y a de grandes quantités de chaux, il vaut donc mieux fondre les sulfates dans un creuset de porcelaine avec cinq fois leur poids de cyanure de potassium (page 284), ou bien précipiter le plomb par l'hydrogène sulfuré en solution azotique ou acétique et, après avoir séparé par filtration et lavé le sulfure de plomb précipité, le calciner dans un creuset en porcelaine sans couverture, au milieu d'un courant d'hydrogène desséché, et peser ensuite le sulfure (PbS).

Méthode de Storer et Mohr. — Ces chimistes recommandent de décomposer la galène en poudre fine en la chauffant modérément avec de l'acide chlorhydrique, en présence de zinc. Au bout de peu de temps, tout le plomb est séparé à l'état métallique. *Storer* lave le métal ainsi isolé et le pèse après dessiccation (la gangue insoluble que laisse le traitement par l'acide azotique est pesée et portée en déduction). *Mohr* recommande au contraire de dissoudre le plomb précipité dans l'acide azotique et ensuite de le doser dans la dissolution sous forme de sulfate, par la méthode volumétrique ou la méthode pondérale. Il est évident que, s'il y a d'autres métaux, cuivre, antimoine, etc., ils sont aussi précipités par le zinc ; en outre, la décomposition de la galène par le zinc et l'acide chlorhydrique ne doit pas être toujours complète, parce que de petites quantités du minerai peuvent être enveloppées par le plomb séparé et être ainsi soustraites à la décomposition ; on pourrait obvier à cet inconvénient en décomposant d'abord la galène par ébullition avec de l'acide chlorhydrique (d'après la page 286) et ajoutant ensuite le zinc ; pour dissoudre le chlorure de plomb cristallisé, il faut de temps en temps chauffer modérément le liquide.

Bibliographie. — Relativement au dosage du plomb dans les minerais on peut aussi se reporter aux travaux suivants : *Löwe*, Dingl. pol. Journ. t. CCIX, p. 159, et *Mascazzini*, *ibid.*, t. CCVII, p. 46. En ce qui concerne les tentatives faites pour séparer le plomb en solution acide sous forme de peroxyde par voie électrolytique et son dosage sous cette forme, voyez *Frésenius*, *Zeitschrift für analyt. Chemie*,

t. XI, p. 12 et t. XIV, p. 347, *Riche*, Comptes rendus, t. LXXXV, p. 226 et *Balling*, Manuel de l'art de l'essayeur, p. 452.

Marche systématique de l'analyse complète des minerais les plus importants.

1. *Galène*, sulfure de plomb, contenant fréquemment un peu d'antimoine et de fer. — On fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique la substance réduite en poudre fine, on filtre pour séparer le résidu insoluble; de la solution on précipite le plomb sous forme de sulfate (page 286), on étend avec de l'eau additionnée d'un peu d'acide tartrique et l'on filtre, afin de séparer le sulfate de plomb. Du liquide filtré on précipite l'antimoine par l'hydrogène sulfuré, on dissout le sulfure d'antimoine lavé dans un peu d'hydrosulfure d'ammonium; on évapore la solution à sec dans un grand creuset en porcelaine, on chauffe la masse sèche pour expulser les sels ammoniacaux et par digestion avec de l'acide azotique concentré on transforme le sulfure d'antimoine en antimoniate d'oxyde d'antimoine (voy. Antimoine), qu'on calcine et que l'on pèse. Après avoir chauffé le liquide filtré contenant le fer pour en expulser l'hydrogène sulfuré, on l'évapore avec un peu de chlorate de potassium, afin de suroxyder le protoxyde de fer, et on le mélange avec de l'hydroxyde d'ammonium. Il se précipite de l'hydroxyde de fer, qu'on lave bien et qu'après dessiccation on transforme en peroxyde par calcination. Si, à cause de la présence de l'antimoine, on a ajouté de l'acide tartrique à la dissolution, il faut, après sursaturation par l'hydroxyde d'ammonium, précipiter le fer sous forme de sulfure par l'hydrosulfure d'ammonium; on sépare ensuite le précipité par filtration et on le lave avec de l'eau additionnée d'un peu de sulfure d'ammonium, en évitant autant que possible le contact de l'air. Si le fer est en petite quantité, on transforme directement le sulfure de fer en peroxyde par calcination au contact de l'air; si l'on a affaire à de grandes quantités, on dissout le sulfure dans l'acide chlorhydrique et, comme précédemment, on précipite le fer de la dissolution. Si la teneur en antimoine est considérable, on sépare le plomb et l'antimoine comme en 2.

2. *Jamesonite, boulangerite, zinckénite et autres combinaisons de sulfure de plomb et de sulfure d'antimoine*. — Comme précédemment, on traite la substance par l'acide chlorhydrique dans un ballon un peu grand, on sursature la dissolution par l'hydroxyde d'ammonium et l'on ajoute un excès d'hydrosulfure d'ammonium concentré. On bouche le ballon, on laisse digérer à une température modérée pendant 24 heures, on chauffe pendant quelques instants jusqu'à ce que le liquide commence à bouillir et l'on filtre. A la solution qui contient l'antimoine sous forme de sulfosel, on ajoute de l'acide sulfurique en léger excès et on laisse digérer à une douce température, jusqu'à disparition de l'odeur d'hydrogène sulfuré. On rassemble sur un filtre desséché à 120° et pesé le sulfure d'antimoine précipité et, d'après la page 273, on le transforme en trisulfure d'antimoine (Sb^2S^5), par chauffage dans un courant d'acide carbonique. Les sulfures métalliques (sulfure de plomb et sulfure de fer) sont dissous dans l'acide chlorhydrique bouillant; de cette dissolution on sépare le plomb par l'acide sulfurique (page 286) et, après oxydation, le fer par l'hydroxyde d'ammonium.

Si dans les minéraux précédents (ainsi que dans la galène) la teneur en soufre doit en même temps être déterminée, il faut, pour obtenir des résultats exacts, procéder à une analyse par le chlore (page 271). Dans les récipients, qui contiennent de l'acide chlorhydrique étendu et de l'acide tartrique, passent le chlorure de soufre et le chlorure d'antimoine (ainsi qu'un peu de perchlorure de fer), tandis que les chlorures de plomb et de fer restent dans le tube à boule. Il faut éviter de chauffer trop fort parce que, autrement, il pourrait se volatiliser un peu de chlorure de plomb et, par la fusion de la masse, une partie de celle-ci pourrait se soustraire à l'action du chlore. Le traitement du liquide des récipients a été indiqué page 272. En l'absence d'arsenic, le précipité obtenu par l'hydrogène sulfuré est transformé directement en trisulfure d'antimoine par chauffage dans un courant d'acide carbonique. On dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant les chlorures du tube à boule, et de la solution on sépare le plomb par l'acide sulfurique. Du liquide filtré contenant le fer, que l'on réunit à celui provenant de la séparation du sulfure d'antimoine, on précipite le fer par l'hydrosulfure d'ammonium, après sursaturation par l'hydroxyde d'ammonium. Si le précipité est peu volumineux, on le transforme en peroxyde de fer par simple grillage à l'air; s'il est abondant, il faut le dissoudre dans l'acide chlorhydrique, et, après expulsion de l'hydrogène sulfuré et suroxydation du protoxyde de fer, on précipite par l'hydroxyde d'ammonium. S'il n'y a pas de fer, on pèse directement dans le tube à boule le chlorure de plomb formé et on essaye sa pureté en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique étendu bouillant (s'il reste un résidu, il peut être constitué par de la gangue, du chlorure de plomb et des particules de la substance non complètement décomposée et il faut le soumettre à un nouvel essai). Dans le cas de la présence de cuivre, on procède comme en 3.

Dans quelques cas, on peut aussi effectuer la décomposition de ces minéraux par chauffage au rouge dans un courant d'hydrogène. Il reste du plomb antimonieux; la perte de poids fait connaître par suite la teneur en soufre. Le plomb antimonieux est traité d'après la page 296.

3. *Bournonite* (CuPbSbS_3). — Elle est aussi décomposée par le chlore de la même manière que les minéraux mentionnés en 2. Après la séparation du plomb sous forme de sulfate, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré (page 266) et ensuite le fer comme précédemment. Si l'on renonce au dosage du soufre, on peut dissoudre le minéral dans l'eau régale (dans un ballon), séparer l'antimoine du cuivre et du plomb comme du plomb seul par sursaturation avec un alcali et un sulfure alcalin (en présence de cuivre il vaut mieux employer, au lieu d'hydrosulfure d'ammonium, des dissolutions de sulfure de sodium ou de potassium), dissoudre dans l'eau régale les sulfures de plomb et de cuivre (ainsi que le sulfure de fer) et traiter la dissolution comme il a été dit (précipitation du plomb par l'acide sulfurique, du cuivre par l'hydrogène sulfuré et du fer par l'hydroxyde d'ammonium, après expulsion de l'hydrogène sulfuré et suroxydation).

4. *Plomb carbonaté* (cérussite). — L'analyse du minéral pur ne présente aucune difficulté. Par simple calcination, on obtient de l'oxyde de plomb que l'on pèse; la perte représente l'acide carbonique. Si le plomb carbonaté renferme de la silice, des silicates, etc., on le dissout dans l'acide azotique, on évapore au bain-marie, on humecte la masse sèche avec de l'acide azotique, on chauffe ensuite pendant

quelque temps à l'ébullition avec de l'eau et l'on filtre pour séparer la silice et les silicates non dissous. De la dissolution on précipite le plomb par l'acide sulfurique (page 286).

5. *Plomb vert, plomb brun, pyromorphite, mimétésite* (d'après *Rammelsberg*). (Phosphate, arséniate et chlorure de plomb). — L'acide phosphorique et l'acide arsénique sont généralement présents en même temps, mais cependant l'un ou l'autre est en quantité prédominante; en outre, ces minéraux contiennent ordinairement de petites quantités de chaux (sous forme d'apatite). On dissout la poudre fine dans l'acide azotique, on étend assez fortement le liquide et l'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Lorsque tout le plomb est précipité, on filtre pour séparer le sulfure de plomb, qui contient un peu de sulfure d'arsenic; on chauffe le liquide filtré et l'on y fait de nouveau passer pendant longtemps un courant d'hydrogène sulfuré; le reste de l'arsenic est ainsi précipité mais très lentement. On laisse reposer pendant 24 heures la solution fortement saturée d'hydrogène sulfuré et l'on fait encore passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers le liquide. La filtration du sulfure d'arsenic et le traitement par l'hydrogène sulfuré doivent être répétés tant qu'il se sépare du sulfure d'arsenic; on lave ce dernier à l'eau froide. A l'aide de la fiole à jet, on fait tomber le sulfure de plomb du filtre dans un ballon, on l'arrose avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré et on laisse digérer pendant longtemps à une température modérée. Lorsque tout le sulfure d'arsenic s'est dissous, on jette le liquide chauffé à l'ébullition sur le filtre, où se trouve encore un peu de sulfure de plomb, et au liquide filtré on ajoute le sulfure d'arsenic précipité par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb, mélangé avec un peu de soufre, est, comme le sulfure de cuivre (page 266), faiblement calciné jusqu'à poids constant, au milieu d'un courant d'hydrogène. Du liquide contenant le sulfure d'arsenic on précipite ce dernier par l'acide chlorhydrique et on le redissout en ajoutant du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique; de cette dissolution on précipite ensuite l'arsenic, par la mixture de magnésie (page 272), sous forme d'arséniate ammoniacomagnésien et on le dose.

Le liquide débarrassé du plomb et de l'arsenic, qui contient la chaux et l'acide phosphorique, est chauffé afin d'expulser l'hydrogène sulfuré, puis sursaturé d'abord avec de l'hydroxyde d'ammonium et ensuite avec de l'acide acétique, et enfin mélangé avec de l'oxalate d'ammonium; il se précipite de l'oxalate de calcium qu'après 12 heures de repos on sépare par le filtre et transforme en oxyde de calcium, en le chauffant vivement au rouge (sur une lampe à soufflet). Dans le liquide filtré, préalablement sursaturé par l'hydroxyde d'ammonium, on précipite l'acide phosphorique sous forme de phosphate ammoniacomagnésien et on le pèse sous forme de pyrophosphate de magnésium.

On dissout une autre partie du minéral dans l'acide azotique (il faut éviter un échauffement trop vif, parce que autrement il se produit une perte de chlore) et l'on ajoute une solution d'azotate d'argent; il se précipite du chlorure d'argent, que l'on traite d'après la page 309.

En présence de chaux, on dissout le minerai dans un ballon dans l'acide azotique, on sursature la dissolution avec de l'hydroxyde d'ammonium, et on abandonne le mélange à lui-même pendant quelque temps en l'agitant de temps

en temps. On filtre ensuite pour séparer le sulfure de plomb, que l'on calcine doucement dans un courant d'hydrogène, jusqu'à poids constant. Du liquide filtré on précipite le sulfure d'arsenic par l'acide chlorhydrique, on traite ce sulfure comme précédemment, et le liquide filtré, ayant été évaporé et sursaturé par l'hydroxyde d'ammonium, on y dose l'acide phosphorique par la mixture de magnésie.

6. *Plomb chromaté* (plomb rouge). — Voy. Chap. XIX, Chromates de plomb.

Fabrication et produits.

1. *Matte de plomb.*

Dosage du soufre. — A Freiberg on procède de la manière suivante : On mélange 1 gr. de la matte grillée avec du salpêtre et du carbonate de sodium et on fond au four à mouffles sous une couche mince de salpêtre, dans une petite capsule en tôle. On dissout la masse fondue dans l'eau, on acidifie la solution avec de l'acide chlorhydrique et on la fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz; puis, lorsqu'elle est encore bouillante, on la titre jusqu'à précipitation complète du plomb, avec une solution de chlorure de baryum de richesse connue. On donne à la solution de chlorure de baryum une concentration telle (15,87 gr. Ba Cl² + 2H²O dans 100 C.C. d'eau) que 100 C.C. représentent 2 gr. de soufre, de sorte que, par conséquent, en employant 1 gr. de substance chaque centimètre cube employé indique 2 pour 100.

Dosage du plomb. — La teneur en plomb des mattes est déterminée à l'aide de la méthode par l'acide sulfurique (page 284), ou par l'essai dans des creusets en fer (page 285).

Dosage du cuivre. — Il est généralement effectué d'après la méthode suédoise (page 261).

Dosage de l'argent. — La teneur en argent est déterminée par coupellation (page 298).

2. *Scories de plomb, litharges, fonds de coupelles.* — La *teneur en plomb* est déterminée par la méthode décrite page 282, pour l'essai des combinaisons de plomb exemptes de soufre; pour les scories on ajoute en outre du fer, parce qu'elles renferment généralement un peu de sulfure de plomb. Lorsqu'on a affaire à des scories difficilement fusibles, ainsi qu'à des fonds de coupelles contenant de la litharge, on ajoute, afin d'augmenter la fusibilité, 25 à 50 pour 100 de borax ou de verre, ou d'un mélange de ces deux substances.

3. *Plomb dur* (plomb antimonieux); voy. page 296.

4. *Plomb, plomb mou, plombs raffinés.* — Le plomb d'œuvre peut contenir : du cuivre, de l'antimoine, de l'arsenic, du soufre, du nickel, du cobalt, du fer, du zinc et de l'argent. Le plomb mou renferme les mêmes substances, mais généralement en proportions si faibles que pour les découvrir il faut faire dissoudre de grandes quantités du métal (environ 500 gr.).

[*Dosage du soufre.* — F. Wunderlich¹ chauffe 20 à 50 gr. de plomb réduit en fragments aussi petits que possible avec un grand excès d'acide chlorhydrique

¹ Wagner, Jahresbericht der chem. Technologie, 1881, p. 79.

concentré, l'hydrogène sulfuré qui se dégage est conduit, à l'aide d'un courant d'air, dans des récipients remplis d'eau de brome et l'acide sulfurique formé est ensuite précipité par le chlorure de baryum.]

Dosage de l'argent. — La teneur en argent est si faible que ce métal ne peut pas être découvert comme à l'ordinaire par précipitation au moyen de l'acide chlorhydrique, on est par suite obligé d'avoir recours à la voie sèche (voy. page 298). Cependant, d'après *Bannow* et *Krämer*, l'argent peut, au moyen d'un petit artifice, être aussi trouvé par voie humide de la manière suivante et dosé. On traite 200 gr. de plomb par une quantité d'acide azotique moindre que celle qui est nécessaire pour la dissolution complète, en chauffant jusqu'à saturation de l'acide. Comme l'argent est précipité par le plomb de ses dissolutions, tout l'argent est concentré dans les 5 à 10 gr. du résidu. Si l'on dissout ce dernier dans l'acide azotique, puis si l'on étend modérément avec de l'eau, l'argent se précipite par l'addition d'une solution de chlorure de plomb et sa quantité peut être déterminée.

Dosage des autres métaux contenus dans le plomb. — Parmi ces métaux, l'antimoine, utile pour certains usages, est au contraire nuisible pour d'autres, mais le fer et le cuivre sont presque toujours nuisibles. Leur présence peut être déterminée (*qualitativement*) de la manière suivante : On traite une grande quantité du métal par l'acide azotique. Un résidu blanc indique la présence de l'antimoine ; on le sépare par le filtre et on le fait digérer, après lavage, avec une solution concentrée d'hydrosulfure d'ammonium, l'antimoine entre alors en dissolution à l'état de sulfure, que l'on sépare sous forme d'un précipité rouge orange en ajoutant de l'acide chlorhydrique ou sulfurique. La solution du plomb est mélangée avec un excès d'acide sulfurique étendu, le sulfate de plomb précipité est séparé par filtration, et le liquide filtré est évaporé, puis sursaturé avec de l'hydroxyde d'ammonium ; il se précipite de l'hydroxyde de bismuth et de l'hydroxyde de fer (avec de petites quantités d'hydroxyde de plomb), tandis que l'arsenic, le cuivre, le nickel, le cobalt et le zinc restent en dissolution. Si la solution est colorée en bleu, c'est l'indice de la présence du cuivre (de petites quantités de nickel ne donnent pas de coloration bleue, parce que la solution ammoniacale du nickel n'a qu'un faible pouvoir colorant). A une partie de la solution ammoniacale, un peu évaporée et de nouveau mélangée avec de l'hydroxyde d'ammonium, on ajoute de la mixture de magnésie ; en présence d'arsenic, il se forme peu à peu un précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien (la solution doit être abandonnée à elle-même pendant douze heures au moins) ; dans les cas douteux, on essaie le précipité dans l'appareil de *Marsh*. Dans une autre partie de la dissolution, préalablement acidifiée par l'acide chlorhydrique on précipite le cuivre et l'arsenic par l'hydrogène sulfuré ; le liquide filtré, sursaturé par l'hydroxyde d'ammonium et mélangé avec de l'hydrosulfure d'ammonium, donne un précipité blanc en présence de zinc, et noir en présence de nickel et de cobalt. On traite le dernier précipité par l'acide chlorhydrique étendu, qui laisse non dissous les sulfures de nickel et de cobalt, que l'on peut essayer au moyen du chalumeau, tandis que le zinc entre en dissolution, et il peut être découvert à l'aide des réactifs connus. Le précipité produit par l'hydroxyde d'ammonium, qui contient le bismuth et le fer, est dissous dans aussi peu d'acide

chlorhydrique que possible ; en ajoutant beaucoup d'eau, on obtient, dans le cas de la présence du bismuth, un précipité d'oxychlorure de bismuth ; on recherche la présence du fer à l'aide du sulfocyanure ou du ferrocyanure de potassium.

La détermination des *quantités* extrêmement faibles des métaux étrangers que le plomb peut contenir, exige des précautions particulières et ne peut être effectuée qu'avec de grandes quantités de matière. *Fresenius*¹ et *Hampe*² ont indiqué par l'analyse complète et exacte du plomb des méthodes qui ne diffèrent que très peu l'une de l'autre³.

Marche systématique de l'analyse complète des produits d'usines les plus importants.

1. Mattes de plomb, mattes de cuivre plombifères. — Si une matte de plomb renferme du soufre, du plomb et du fer, on l'essaie de la même manière que la galène (page 288). Si elle contient du cuivre, on la dissout dans l'eau régale, on sépare le plomb par l'acide sulfurique (page 286), le cuivre par l'hydrogène sulfuré (page 266) et le fer par l'hydroxyde d'ammonium, après expulsion de l'hydrogène sulfuré et suroxydation. Mais les mattes de plomb renferment aussi fréquemment de petites quantités d'autres métaux (argent, zinc, nickel, antimoine). Dans ce cas (ainsi que lorsqu'on doit doser en même temps le soufre dans des mattes de composition simple), l'analyse doit être faite par le chlore (page 271). Le soufre, l'antimoine, une partie du fer et du zinc passent sous forme de chlorures dans les récipients, tandis que les autres métaux, ainsi que le reste du fer et du zinc, restent à l'état de chlorures dans le tube à boule. La séparation des différents métaux est effectuée comme il a été dit à propos de l'analyse des cuivres gris (page 271) ; seulement, entre la séparation du chlorure d'argent et la précipitation du cuivre par l'hydrogène sulfuré, il faut intercaler la séparation du plomb par l'acide sulfurique. En outre, l'analyse est un peu plus simple, parce que l'antimoine est en très petite quantité, de sorte que le liquide des récipients n'a pas besoin d'être additionné d'acide tartrique et l'on est par suite dispensé de la précipitation ennuyeuse du fer, du nickel et du cobalt par l'hydrosulfure d'ammonium. Il vaut mieux, après oxydation, séparer le fer par le carbonate et l'acétate de sodium (page 274), et séparer et doser le zinc et le nickel d'après la page 360 (surtout si ce dernier est présent et si son dosage exact est nécessaire). La décomposition par le chlore a lieu avec ces corps beaucoup plus lentement qu'avec ceux qui renferment de grandes quantités d'antimoine et d'arsenic.

2. Speiss de plomb (d'après *Rammelsberg*). — Ce sont des produits qui souvent offrent une composition très compliquée. On y trouve du plomb, du cuivre, du fer, du nickel, du cobalt, du zinc, du bismuth, de l'antimoine, de l'arsenic et du soufre. Si tous ces corps sont présents, l'antimoine surtout, il faut avoir recours

¹ Zeitschrift für anal. Chemie, t. VIII, p. 145.

² Zeitschrift für das Berg- Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate, t. XVIII, p. 195.

³ Voyez aussi : *Bannow* et *Krämer*, Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft, t. V, p. 546, et *H. Dietrich*, Wagner's Jahresbericht der chem. Technologie, 1881, p. 79.

à l'analyse par le chlore, en procédant comme il a été dit pour les cuivres gris (page 271); le bismuth est précipité avec le cuivre par l'hydrogène sulfuré et séparé de ce dernier d'après la page 267. Les speiss de composition plus simple (qui ne contiennent que de petites quantités de plomb et d'antimoine) sont dissous par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique; il peut rester du chlorure d'argent; cependant la quantité de l'argent est généralement si faible que, dans l'analyse par voie humide, ce métal reste en dissolution et peut être négligé. De la solution on précipite le plomb, le cuivre, le bismuth, l'antimoine et l'arsenic par l'hydrogène sulfuré. Une partie de l'arsenic est restée en dissolution; on la précipite en faisant passer à plusieurs reprises un courant d'hydrogène sulfuré. Les sulfures métalliques sont mis en digestion dans un ballon fermé pendant 24 heures avec de l'hydrosulfure d'ammonium concentré, en chauffant d'abord à une douce température et élevant ensuite celle-ci jusqu'à l'ébullition, après avoir débouché le ballon. Les sulfures d'antimoine et d'arsenic se dissolvent; on les précipite par l'acide sulfurique étendu, on les sépare par le filtre, on les lave à l'eau froide et ensuite on les traite d'après la page 272. Les sulfures de plomb, de cuivre et bismuth restent non dissous. Après les avoir desséchés, on les fait tomber dans une capsule (on incinère le filtre, et on ajoute la cendre dans la capsule) et on les met en digestion avec de l'acide azotique; si les sulfures métalliques se sont dissous (le soufre précipité est séparé par filtration et, s'il n'est pas tout à fait pur, on le brûle; on dissout la cendre dans un peu d'acide azotique et on ajoute la solution à l'autre liquide), on sépare le plomb par l'acide sulfurique (page 286). Dans le liquide filtré on neutralise à peu près l'acide en excès par le carbonate de sodium (mais le liquide doit toujours rester acide), on ajoute un excès de solution de chlorure de sodium et l'on précipite le bismuth par une grande quantité d'eau sous forme d'oxychlorure de bismuth, que l'on réduit à l'état métallique par fusion avec du cyanure de potassium (voy. Bismuth). Après évaporation du liquide, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré (page 266). Le fer, le nickel, le cobalt et le zinc sont séparés et dosés d'après les pages 278 et 360. La séparation du nickel d'avec le cobalt a lieu d'après la page 354. Pour doser le soufre on dissout une quantité pesée de la substance pulvérisée et on précipite par le chlorure de baryum.

3. Scories de plomb (*Silicates d'aluminium, de fer, de calcium, de plomb et de cuivre*). — Dans une capsule en platine on arrose la substance réduite en poudre très fine avec de l'acide fluorhydrique hydraté et de l'acide sulfurique étendu, on chauffe à l'ébullition en agitant avec un gros fil de platine et ensuite on évapore d'abord au bain-marie et à la fin à feu nu (en ayant soin de ne pas élever trop haut la température), jusqu'à siccité complète. On humecte la masse sèche avec de l'acide sulfurique étendu, on laisse reposer une heure, puis on chauffe après avoir ajouté de l'eau. Il reste du sulfate de plomb, que l'on pèse d'après la page 286. Du liquide filtré on précipite d'abord le cuivre par l'hydrogène sulfuré (page 266), et les autres bases sont ensuite précipitées et dosées comme il a été dit à propos des scories de fer. Si les scories renferment beaucoup de chaux, le sulfate de plomb se trouve mélangé avec beaucoup de sulfate de calcium, qui ne peut pas être éliminé par le lavage; on fait alors digérer les sulfates avec une solution concentrée de carbonate de sodium, par laquelle ils

sont transformés en carbonates; on dissout ces derniers, après lavage, dans l'acide azotique et l'on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré (page 287); on ajoute le liquide filtré à la solution principale, après en avoir séparé le cuivre.

Dans ce procédé l'acide silicique est dosé par différence. Si l'on veut le doser directement, il faut désagréger les scories par fusion avec du carbonate de sodium, parce que généralement elles ne sont décomposées qu'incomplètement par les acides. Mais comme les creusets en platine sont facilement attaqués par le plomb, on fait d'abord bouillir avec de l'acide azotique la substance réduite en poudre fine; de cette façon une grande partie du plomb est éliminée; on fond ensuite le résidu desséché avec quatre fois son poids de carbonate de sodium déshydraté, auquel on a mélangé un peu d'azotate de potassium fondu et pulvérisé. La séparation de l'acide silicique a lieu comme on le sait, seulement on emploie pour la dissolution de l'acide azotique. Le liquide filtré provenant de la séparation de l'acide silicique est réuni à la solution azotique obtenue en premier lieu; après la précipitation du cuivre et du plomb, les autres bases sont séparées comme il a été dit à propos de l'analyse des scories de fer.

[Afin d'éviter l'attaque des creusets en platine, *W. Hes*¹ fond dans un creuset d'argent environ 50 gr. de potasse pure, puis il y introduit 1 gr. de la substance réduite en poudre fine, il chauffe encore pendant environ 30 minutes, etc.]

4. Litharge. — La litharge peut contenir les oxydes du cuivre, du fer, de l'antimoine, du bismuth et du zinc, de l'acide carbonique, de l'acide silicique, de l'alumine et de la chaux. Dans un échantillon on dose l'acide carbonique en déterminant la perte par calcination. On dissout un autre échantillon dans l'acide azotique, qui laisse l'acide silicique, les silicates et l'antimoniate de plomb. Le résidu, séparé par filtration, lavé et desséché, est fondu à basse température dans un grand creuset en porcelaine avec un mélange de carbonate de sodium et de soufre; on traite la masse fondue par l'eau, qui laisse non dissous du sulfure de plomb avec les silicates, tandis que l'antimoine entre en dissolution sous forme de sulfosel, que l'on précipite à l'état de sulfure par l'acide chlorhydrique étendu et que l'on dose d'après la page 273 (en présence de grandes quantités d'acide silicique, il faut redissoudre le sulfure d'antimoine précipité dans l'acide chlorhydrique bouillant et le précipiter par l'hydrogène sulfuré). On fait bouillir le résidu avec de l'acide chlorhydrique; le sulfure de plomb est aussi dissous, la solution est réunie à la solution azotique, tandis que les silicates restants sont desséchés et pesés après calcination. Dans le liquide filtré provenant de la séparation du sulfure d'antimoine, il y a encore de petites quantités d'acide silicique, que l'on retire en évaporant le liquide à siccité. Cependant le dosage exact de l'acide silicique présente toujours des difficultés et généralement il n'offre pas d'importance. De la solution on sépare le plomb par l'acide sulfurique (page 286), le cuivre et le bismuth par l'hydrogène sulfuré (page 266), le fer (après oxydation) par l'hydroxyde d'ammonium (si le fer est en grande quantité et s'il y a du zinc, il faut redissoudre plusieurs fois l'hydroxyde de fer précipité et le précipiter par l'hydroxyde d'ammonium, à moins que l'on ne veuille

¹ Chemical News, 43.

employer le procédé plus exact qui consiste à séparer le fer et le zinc par le carbonate et l'acétate de sodium, page 278), et enfin le zinc de la solution ammoniacale par l'hydrogène sulfuré (page 556). La chaux et la magnésie qui peuvent se trouver en dissolution, sont précipitées l'une après l'autre par l'oxalate d'ammonium et le phosphate de sodium (voyez Scories de fer). Il est évident que l'analyse se trouve simplifiée par l'absence de plusieurs des substances mentionnées.

Pour les usages industriels, il suffit souvent de connaître seulement la teneur en plomb et la proportion du cuivre, qui est nuisible pour un grand nombre d'usages. Le dosage du plomb est effectué comme précédemment. Pour déterminer la teneur en cuivre, on fait digérer pendant longtemps la litharge en poudre fine avec une solution de carbonate d'ammonium, qui dissout l'oxyde de cuivre, on filtre la solution bleue, on l'évapore dans une capsule de porcelaine à un petit volume, en ajoutant de temps en temps un peu d'hydroxyde d'ammonium, puis à siccité dans un creuset de porcelaine pesé, on calcine le résidu et on pèse l'oxyde de cuivre.

5. **Plomb d'œuvre, plomb mou**; voy. page 291.

6. **Plomb dur**; voy. Alliages : Antimoine et plomb.

Alliages de plomb.

1. *Étain et plomb*. — Dans une capsule en porcelaine profonde recouverte avec une plaque de verre on décompose, par de l'acide azotique exempt de chlore, en chauffant au bain-marie, 1 à 2 gr. de l'alliage. Comme il arrive fréquemment que l'acide stannique séparé enveloppe l'alliage et s'oppose à l'action de l'acide azotique sur la portion non encore attaquée, il faut le séparer de l'alliage par pression et frottement à l'aide d'une baguette de verre, de façon que de nouvelles surfaces métalliques soient mises en contact avec l'acide. Lorsqu'on est certain qu'il n'existe pas de particules métalliques, on évapore le liquide au bain-marie à siccité complète, on humecte encore une fois avec de l'acide azotique et on évapore de nouveau. On met encore de l'acide azotique sur la masse sèche, on laisse reposer quelque temps, puis on chauffe à l'ébullition avec une grande quantité d'eau, on sépare l'acide stannique par filtration et on le pèse après lavage, dessiccation et chauffage au rouge. Du liquide filtré on précipite le plomb par l'acide sulfurique (page 286). Comme l'acide stannique retient souvent un peu de plomb, on le fond, s'il s'agit d'une analyse exacte, avec 3 parties de carbonate de sodium déshydraté et 3 parties de soufre dans un grand creuset en porcelaine bien couvert. Lorsque la masse est complètement fondue et le soufre volatilisé, on lessive avec de l'eau après refroidissement. Le sulfure de plomb restant est lavé et pesé après dessiccation par une légère calcination dans un courant d'hydrogène. On calcule la quantité d'oxyde de plomb qu'il représente et on la retranche du poids de l'acide stannique.

2. *Laiton plombeux, bronze* (étain, plomb, cuivre, zinc); voyez page 280.

3. *Antimoine et plomb* (plomb dur). — On décompose l'alliage en le chauffant dans un grand ballon avec de l'acide azotique et on sépare le plomb et l'anti-

moine, d'après la page 289. S'il y a de l'étain, il se dissout avec l'antimoine sous forme de sulfosel; l'étain et l'antimoine sont séparés comme il sera dit ultérieurement (voy. Antimoine). L'alliage contient fréquemment de petites quantités de cuivre, de fer et de zinc, qui restent sous forme de sulfures avec le sulfure de plomb et que, d'après la méthode mentionnée déjà plusieurs fois, on sépare de ce dernier et les uns des autres.

4. *Arsenic et plomb* (plomb de chasse). — La séparation de l'arsenic d'avec le plomb a lieu de la même manière que celle de l'antimoine d'avec le plomb; le sulfure d'arsenic, précipité par l'acide chlorhydrique de la solution dans l'hydrosulfure d'ammonium, est dissous à l'aide d'un peu de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique et, au moyen de la mixture de magnésie, précipité sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien dans la dissolution séparée du soufre par filtration; relativement au traitement de ce précipité, voyez page 272.

5. *Étain, plomb, bismuth* (métal de Rose); voyez Bismuth.

5. ARGENT.

Généralités. — La grande valeur de l'argent et la perfection des procédés métallurgiques, qui permettent d'extraire presque complètement ce métal de ses minerais et de ses alliages, de façon qu'on n'en perd que des traces, font qu'il est nécessaire que les méthodes de dosage de l'argent se distinguent par une très grande exactitude. Il est vrai qu'avec le temps les méthodes en usage ont été tellement perfectionnées que leur application est relativement facile et rapide et qu'elles donnent des résultats d'une précision extraordinaire. On emploie aussi bien la voie sèche que l'analyse volumétrique; celle-ci donne des résultats plus satisfaisants et plus exacts que la première, mais elle n'est pas d'une application aussi générale. Lorsque notamment on a affaire à une teneur en argent très faible la méthode volumétrique ne peut pas être employée (parce que le chlorure d'argent se dissout en petite quantité dans quelques solutions salines) et l'essai par voie sèche est seule applicable. C'est pourquoi ce dernier, qui est d'une application plus générale, est employé partout pour l'essai des minerais, des produits métallurgiques, etc., tandis qu'on a donné la préférence à la méthode volumétrique pour le dosage de l'argent dans les alliages (monnaies principalement), l'argent de coupelle et l'argent fin. Cependant, comme la méthode par voie humide généralement en usage (méthode de *Gay-Lussac*), suppose que l'on a une notion approximative de la teneur en argent, elle est souvent précédée de l'essai par voie sèche.

La méthode pondérale (précipitation de l'argent sous forme de chlorure et détermination du poids de celui-ci), lorsqu'il s'agit de dosages réguliers, se répétant fréquemment, est trop longue et incommode; elle n'est employée, sous une forme appropriée, comme moyen de contrôle journalier de la fabrication que dans les hôtels de monnaies des Indes orientales, à cause de certaines conditions locales (ainsi, par exemple, parce que le titre des solutions normales s'altère rapidement par évaporation). Pour les alliages de cuivre et d'argent la notion du poids spécifique permet de tirer des conclusions sur la teneur en argent; cependant une

pareille méthode n'offre aucun avantage pour les dosages ordinaires. Elle ne peut être recommandée que lorsqu'il s'agit de déterminer la teneur en argent dans un objet d'une valeur particulière (artistique ou archéologique), dont on ne peut pas prélever une partie pour l'analyser.

Prise de l'échantillon moyen. — Il faut accorder une grande importance au choix d'un échantillon moyen exact, parce que les alliages notamment présentent rarement une composition parfaitement homogène à l'intérieur et sur les bords. C'est pourquoi dans les différents laboratoires d'essai il existe des règles spéciales, sanctionnées par la pratique, pour obtenir des échantillons moyens exacts; voyez les indications générales données page 244. Par exemple, à Clausthal, le *plomb d'œuvre* est fondu dans des chaudières en fer, avant d'être livré à une autre usine pour la désargenteration par le zinc, et dans chaque chaudière (contenant environ 250 quintaux d'argent) on prend par puisage un échantillon, après avoir enlevé l'abzug. L'abzug produit chaque mois est soumis à la liquation; on prend un échantillon du plomb ainsi obtenu, ainsi que de l'abzug qui a subi la liquation. Le plomb argentifère est essayé pour argent, l'abzug pour plomb et argent. La valeur marchande est déterminée d'après les résultats obtenus.

Avec l'*argent* (argent d'éclair et argent fin) on prépare généralement des grenaillles, sur lesquelles on prélève les échantillons. Souvent aussi on essaie pour or (voyez p. 509 et 519) l'argent obtenu par voie sèche.

Matière première (minerais d'argent). — La détermination de la teneur en argent des *minerais* est effectuée par voie sèche ou par voie humide.

Essais d'argent par voie sèche.

Parmi les méthodes par voie sèche, l'*essai par coupellation* est le plus fréquemment employé; c'est le plus convenable pour la généralité des cas et c'est lui qui donne les résultats les plus exacts. Dans les usines américaines, on préfère l'*essai au creuset*, qui est d'une exécution plus facile et moins coûteuse. Relativement à la valeur de ces deux méthodes, voyez : *Arents*, Berg-und Hüttenmännische Zeitung, 1867, p. 85; *M. Fournet*, ibid. 1867, p. 102; *Richter et Hübner*, ibid. 1874, p. 68.

Pour les minerais qui sont très riches en plomb, on peut combiner l'essai pour plomb avec l'essai pour argent, mais ce procédé ne donne pas des résultats aussi exacts que la coupellation¹.

Essai par coupellation. — Cette méthode comprend deux opérations, la *scorification* et la *coupellation*; dans la première, l'argent de la substance à essayer est combiné au plomb et, dans la seconde, il est séparé du plomb.

Scorification. — Dans un creuset de forme particulière (scorificateoire, fig. 95, page 147), on fond au contact de l'air 3 à 5 gr. du minerai avec du plomb. Comme le plomb s'oxyde d'abord en partie, l'oxyde de plomb qui en résulte favorise l'oxydation des sulfures métalliques contenus dans le minerai et se combine avec les oxydes formés en donnant naissance à une scorie. L'argent seul n'est

¹ Voyez BALLING, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, traduit par L. GAUTIER, p. 449.

pas oxydé et, en fondant avec le reste de plomb non oxydé, il forme un culot. Dans la plupart des cas on ajoute, afin de favoriser la formation de la scorie et d'empêcher l'attaque du creuset, du borax ou du verre, dont la quantité varie avec la nature du minéral. La quantité du plomb ajouté, ainsi que celle du borax ont, après l'observation exacte de la température, une grande influence sur la réussite de l'essai. Si l'on emploie trop peu de plomb, l'oxydation des sulfures métalliques n'est pas complète; si l'on en prend trop, on obtient un culot de plomb trop gros, dont la coupellation ultérieure exige trop de temps et peut occasionner des pertes. De même un excès de borax est nuisible, parce que l'oxydation ultérieure de la matière soumise à l'essai est empêchée par la formation prématurée et trop abondante de la scorie. Dans tous les cas où une forte proportion de borax est nécessaire (en présence d'oxydes difficilement fusibles) on n'ajoute d'abord qu'une petite quantité de ce fondant et le reste plus tard, lorsque la masse est en fusion. *Kertl* a dressé une table, dans laquelle sont indiquées les proportions de plomb et des fondants à employer pour les minerais, les produits d'usines et les alliages qui se rencontrent le plus fréquemment⁴.

La scorification elle-même est ordinairement effectuée de la manière suivantes : L'échantillon pesé est d'abord mélangé dans le scorificateur avec la moitié du plomb à employer et le borax (dont une partie est ajoutée quelquefois ultérieurement); le reste du plomb est ensuite ajouté. Le plomb qui doit autant que possible être exempt d'argent ou du moins dont la teneur en argent doit être connue, n'a pas besoin d'être pesé; il suffit de le mesurer avec une cuiller qui contient une quantité déterminée. A l'aide d'une pince, on introduit le scorificateur dans le moufle chauffé au rouge d'un fourneau de coupelle, dont l'ouverture est d'abord fermée avec des charbons. Le contenu du scorificateur entre promptement en fusion, ce qui a lieu ordinairement au bout de 15 à 20 minutes; on ouvre alors le moufle, ce qui permet l'introduction de l'air et abaisse un peu la température; dans cette période de fusion, le plomb et le minéral s'oxydent et les oxydes métalliques étrangers sont scorifiés. L'oxydation est terminée, lorsque le culot de plomb est complètement recouvert par la scorie, de façon que le plomb ne puisse plus s'oxyder. Dès que ce moment est atteint (au bout d'un quart ou d'une demi-heure environ), on ferme de nouveau l'ouverture du moufle et l'on chauffe plus fortement le creuset pendant quelques instants, afin que les globules de plomb disséminés puissent se réunir au culot principal. On retire ensuite le scorificateur du moufle, on le laisse refroidir et on sépare le plomb de la scorie et du scorificateur à l'aide d'un marteau; ou bien on verse le contenu du scorificateur, quand il est encore liquide, sur une plaque à mouler (plaque en tôle munie de cavités hémisphériques, destinées à recevoir la masse fondue), ce qui hâte le refroidissement; les cavités sont frottées avec de la craie, afin d'éviter l'adhérence de la masse après le refroidissement. Les propriétés des culots de plomb, la manière dont ils se comportent sous le marteau, etc., ainsi que l'aspect des scories permettent de juger si l'opération est bien réussie.

Coupellation. — Cette opération est effectuée dans des vases poreux particuliers, ou coupelles (fig. 91, page 247), que l'on prépare dans les laboratoires avec

⁴ Voyez BALLING, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, p. 581.

de la cendre d'os. Plusieurs coupelles sont placées dans la partie moyenne du moufle et chauffées au rouge ; à l'aide d'une pince, on pose ensuite sur les coupelles les culots de plomb, on ferme l'ouverture du moufle avec des charbons, et l'on chauffe au rouge intense, afin que le plomb entre en fusion. Dès que la pellicule qui se forme d'abord sur le plomb a disparu, dès que la surface est devenue brillante, on ouvre l'orifice du moufle. Maintenant commence la coupellation proprement dite ; le plomb est animé d'un mouvement rotatoire et s'oxyde à la surface en donnant naissance à de la litharge, qui fondue coule vers le bord de la coupelle et est absorbée par la masse de celle-ci. Pendant tout ce temps, la température doit être réglée avec tout le soin possible. Si l'opération est bien conduite, la fumée qui se dégage de la masse fondue s'élève d'abord un peu et se perd ensuite latéralement ; on aperçoit en outre sur le bord de la coupelle un cercle formé de très petits cristaux d'oxyde de plomb. Si la température est trop élevée, la fumée de plomb monte perpendiculairement ; avec une température trop basse, la fumée en se dégageant latéralement rampe sur le bord de la coupelle sans s'élever. Lorsque le bouton n'est plus recouvert que par une pellicule d'oxyde de plomb extrêmement mince, on voit apparaître à sa surface des bandes irisées qui se meuvent dans tous les sens avec rapidité ; cette irisation disparaît bientôt, le bouton paraît terne et tout à fait tranquille, et subitement l'argent offre un vif éclat ; ce phénomène est désigné sous le nom d'*éclair*, et il indique la fin de l'opération. Bien avant l'apparition de l'éclair, lorsque les gouttelettes de litharge ont acquis une certaine grosseur et se meuvent en s'entrecroisant de diverses manières, il faut augmenter l'intensité du feu, afin que l'argent plus difficilement fusible fonde et se maintienne en fusion et que l'oxyde de plomb soit complètement absorbé par la coupelle. Aussitôt après la disparition de l'éclair, on rapproche un peu les coupelles de l'ouverture du moufle, afin de les refroidir, parce que à une température élevée il pourrait se produire des pertes d'argent par volatilisation ainsi que par absorption d'oxygène, qui en se dégageant par le refroidissement entraîne la projection d'une certaine quantité de métal (rochage de l'argent). Après le refroidissement, on retire les boutons d'argent des coupelles à l'aide d'une petite pince, on nettoie bien leur surface avec un gratte-bosse et on les pèse. La surface supérieure du bouton doit être brillante, et sa face inférieure d'un blanc mat.

Généralement on effectue deux essais en même temps, l'essai et le contre-essai. Lorsqu'on a affaire à des substances riches en argent, on prend même plusieurs échantillons, afin d'obtenir une moyenne exacte. Lorsque la substance est très pauvre, on fond ensemble les culots de plusieurs échantillons et on les coupelle ensemble.

Bien que l'essai réponde à toutes les exigences, il donne cependant toujours des résultats un peu trop faibles. Cela provient des pertes d'argent dues soit à la qualité défectueuse des coupelles, soit à la volatilisation d'une certaine quantité d'argent, lorsque pendant la coupellation la température a été trop élevée ou que l'opération a duré trop longtemps. Généralement, on néglige cette perte, d'autant plus qu'elle est compensée, en partie du moins, par cette circonstance que le bouton d'argent obtenu n'est jamais chimiquement pur.

Voyez pour la description plus détaillée de l'essai par coupellation, *Balling*, Manuel de l'art de l'essayeur, page 365.

Essai au creuset. — Cette méthode, peu usitée en France et en Allemagne, se distingue de l'essai par coupellation en ce que l'oxyde de plomb, qui dans ce dernier ne se produit qu'aux dépens du plomb métallique, est ajouté directement au minerai sous forme de litharge. On ajoute en outre du flux noir, afin de réduire à l'état métallique une partie de la litharge. Pour scorifier les terres on ajoute du borax. D'après *Richter* et *Hübner*, la méthode ne donne pas de résultats plus exacts que l'essai par coupellation, bien que l'on emploie pour l'expérience de plus grandes quantités de matière. Cependant en soumettant à l'essai une plus grande quantité de substance, on a l'avantage de pouvoir compenser plus facilement le défaut d'homogénéité de la matière essayée, ce qui est important, par exemple, pour les minerais dans la masse desquels sont disséminés de l'argent métallique ou des combinaisons de ce métal.

A Guanaxuato, au Mexique, l'essai est effectué de la manière suivante (d'après *Richter* et *Hübner*) ; 20 gr. 753 du minerai sont mélangés avec 66 gr. de litharge, 66 gr. de carbonate de sodium et 5 gr. de charbon ; le mélange est chargé dans un creuset ayant extérieurement 165 mm. de hauteur et intérieurement 145 mm. avec un diamètre de 45 mm. supérieurement et de 50 mm. inférieurement ; le tout est ensuite recouvert avec 20 gr. de sel marin. 40 creusets ainsi chargés sont placés en même temps sur la grille d'un fourneau à vent, couverte d'une couche de 10 à 15 centimètres de charbon de bois incandescent, de façon que tous les creusets reposent sur le charbon, mais ne soient pas entourés par celui-ci. Le couvercle du fourneau étant soulevé, on fond lentement les essais, puis on ajoute quelques charbons, on abaisse le couvercle, on fond pendant une demi-heure et on laisse refroidir les essais. La coupellation du plomb est faite à une plus haute température qu'en Allemagne et sans que l'on accorde une importance particulière aux précautions usitées en pareil cas (la température n'est pas réglée, etc.). La teneur en argent de la litharge est déterminée en même temps par réduction de 66 gr. de cette substance et coupellation du culot de plomb obtenu, et elle est portée en déduction.

Le procédé suivant a été recommandé pour l'*essai des cendres* ou *lavures d'argent* : Dans un creuset de Hesse on introduit 20 gr. d'un mélange à parties égales de verre de borax et de crème de tartre, que l'on couvre avec 20 gr. de litharge ; après avoir rendu humide la paroi interne du creuset en poussant son haleine à l'intérieur du vase, on fait tourner celui-ci avec son contenu, en lui donnant une position convenable, jusqu'à ce que les deux tiers de la hauteur des parois du creuset soient recouverts d'une couche mince de litharge ; on ajoute ensuite 15 gr. de carbonate de potassium et 25 gr. des cendres à essayer, on mélange bien le tout avec une spatule, on couvre avec 10 gr. de carbonate de sodium et une couche de sel marin et on saupoudre les parois du creuset avec 5 gr. de litharge. On chauffe en élevant peu à peu la température ; lorsque toute la masse est fondue, on retire le creuset du feu et on coupelle le culot de plomb séparé de la scorie après refroidissement. On détermine en même temps la teneur en argent de la litharge et on la porte en déduction.

Essai pour plomb et essai pour argent combinés. — Lorsqu'on a affaire à

des substances pauvres en argent et riches en plomb, principalement à des corps oxydés, on combine l'essai pour plomb avec l'essai pour argent en fondant d'abord la substance en un régule de plomb, d'après la page 283, et coupellant ensuite ce dernier.

Les alliages qui contiennent déjà beaucoup de plomb (plomb d'œuvre) sont coupellés directement sans fusion préalable en un régule; à d'autres alliages on ajoute du plomb en proportion variable avec la quantité des métaux, du cuivre principalement, alliés à l'argent. C'est pourquoi il est nécessaire, afin de pouvoir être fixé sur la quantité de plomb à ajouter, que la teneur approximative en argent soit préalablement connue, ou, s'il n'en est pas ainsi, il faut la déterminer à l'aide d'un essai préliminaire par coupellation avec 16 parties de plomb ou à la pierre de touche. Pour effectuer ce dernier essai, on se sert d'une série de petites baguettes d'alliages avec des teneurs en argent différentes, mais connues; chaque baguette donne sur la pierre de touche (schiste silicieux) un trait de nuance différente. D'après la nuance qu'offre le trait produit sur la pierre par l'alliage à essayer, on peut avec un peu d'habitude être renseigné sur la teneur approximative en argent.

Cependant on préfère toujours la méthode volumétrique pour l'essai des alliages (dans lesquels l'argent constitue un élément essentiel); la méthode par voie sèche peut alors être employée pour l'essai préliminaire.

Essais d'argent par voie humide.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DE L'ARGENT. — C'est *Gay-Lussac*¹ qui le premier a appliqué le principe de l'analyse volumétrique au dosage de l'argent et il a décrit le procédé à suivre dans ses moindres détails d'une manière si magistrale que maintenant encore il est généralement employé avec des modifications peu importantes dans les hôtels de monnaies et dans la pratique métallurgique.

Principe du procédé. — La quantité exactement pesée de la substance est dissoute dans l'acide azotique; à l'aide d'une burette, on fait couler dans la solution une solution de sel marin de richesse connue, jusqu'à ce que la dernière goutte ne précipite plus de chlorure d'argent. Mais le procédé exige pour son application (voy. plus loin) de nombreuses précautions et des appareils particuliers, parce que, afin de pouvoir reconnaître nettement la fin de la réaction, il faut toujours, avant d'ajouter une nouvelle goutte de la liqueur titrée, laisser le liquide se clarifier complètement, ce que l'on active par agitation. Cependant, comme avec des solutions d'argent de richesse inconnue, l'opération serait extrêmement longue et ennuyeuse, on détermine d'abord approximativement la teneur en argent au moyen d'une expérience préliminaire, soit par coupellation, soit par un essai volumétrique dans lequel, au lieu de verser la liqueur titrée goutte à goutte, on la fait couler par centimètres cubes. On pèse ensuite de la substance une quantité telle que la précipitation de l'argent exige un peu plus de 100 C. C. de la solution normale, avec une pipette contenant exactement 100 C. C., on fait couler en

¹ Instruction sur l'essai des matières d'or et d'argent par la voie humide. Paris, 1832.

une seule fois 100 C. C. de cette solution et l'on termine le titrage avec une solution plus étendue de sel marin, ce qui peut être effectué en un temps très court, si l'expérience préliminaire a été bien exécutée. Mais lorsque cette dernière a été mal faite, l'essai d'après *Gay-Lussac* peut être rendu très long; c'est cette circonstance qui a conduit *Volhard* à proposer une méthode volumétrique, qui présente sur celle de *Gay-Lussac* l'avantage que la réaction finale peut être facilement reconnue à la production d'une coloration, de sorte que l'essai préliminaire et l'agitation ennuyeuse de la solution après l'addition de chaque goutte se trouvent supprimés. Comme en outre les résultats que l'on obtient avec la méthode de *Volhard* sont aussi exacts que ceux fournis par la méthode de *Gay-Lussac*, elle est déjà employée dans quelques laboratoires métallurgiques (par exemple dans l'Oker) pour le contrôle journalier de la fabrication.

Méthode de Gay-Lussac¹.

Liqueurs normales. — On a besoin des liqueurs normales suivantes : *a.* Une solution normale de sel marin offrant une concentration telle que 100 C. C. précipitent exactement 1 gr. d'argent chimiquement pur dissous dans l'acide azotique; *b.* une solution normale décime de sel marin, dont 1000 C. C. précipitent 1 gr. d'argent, et *c.* une solution normale décime d'argent contenant exactement 1 gr. d'argent par litre (1 gr. d'argent est dissous dans 7 à 8 parties d'acide azotique et la solution est étendue à 1 litre), de façon qu'un volume de cette solution précipite complètement un égal volume de la solution décime de sel marin. La préparation et la fixation du titre de la solution de sel marin sont effectuées de la manière suivante : Plusieurs litres d'une solution de chlorure de sodium saturée à froid (contenant dans 100 C. C. 51,84 gr. NaCl) sont étendus à la concentration exigée avec une quantité d'eau facile à déterminer par le calcul; on étend une petite quantité de ce liquide avec neuf volumes d'eau et l'on obtient ainsi la solution normale décime (provisoire). En même temps on dissout séparément deux quantités de chacune 1 gr. d'argent pur dans l'acide azotique, dans chaque échantillon on fait couler, en procédant comme il sera dit ultérieurement, 100 C. C. de la solution de sel marin, on agite avec soin et à l'un des liquides on ajoute une goutte de la solution décime de sel marin. Si la goutte de solution d'argent produit un trouble, la solution de sel est trop concentrée, et elle est trop étendue si elle est troublée par la goutte de solution décime de sel. On détermine en procédant comme il sera dit plus loin la quantité de solution décime (de sel marin ou d'argent) qui est nécessaire pour la précipitation complète; un calcul simple fait ensuite connaître la quantité d'eau ou de solution saturée de sel qu'il faut ajouter pour que la liqueur soit exactement titrée. Avec la solution obtenue on répète encore une fois l'expérience. De la solution exactement titrée on mesure une petite quantité, que l'on étend avec neuf volumes d'eau, afin d'obtenir la solution normale décime. Comme le titre des liquides varie avec la température, on prend généralement comme température normale celle de 15° et, lorsqu'on opère à d'autres températures, on fait des corrections en se servant de tables dressées pour cet usage. On peut aussi corriger le titre de la solution normale en déterminant, au moment d'effectuer l'essai, le titre des

¹ Voyez BALLING, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, p. 383.

solutions avec 1 gr. d'argent chimiquement pur dissous dans l'acide azotique.

Appareils. — L'essai par la méthode de *Gay-Lussac* peut être effectué avec les appareils ordinaires, les burettes et les pipettes, employés dans les laboratoires pour les analyses volumétriques ; cependant dans les hôtels de monnaies, où l'on fait tous les jours un grand nombre d'essais, on se sert d'appareils particuliers, dans le but de faciliter le travail et aussi d'obtenir des résultats plus exacts. Parmi les différents appareils dont on fait usage pour conserver la liqueur normale et pour remplir et vider les pipettes, nous ne décrirons ici que celui de *Sire* avec pipette de *Stas* (fig. 100) ; ce dispositif, qui n'est qu'une modification de l'appareil primitif de *Gay-Lussac*, se distingue par sa simplicité, sa commodité et la modicité de son prix, et il est maintenant employé dans quelques

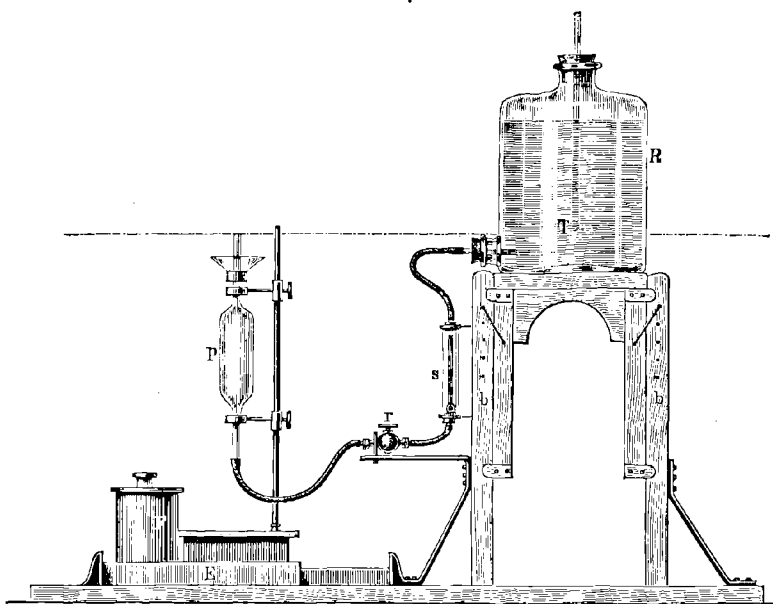


Fig. 100. Appareil de Sire pour les essais d'argent.

hôtels de monnaies. R est le réservoir pour la solution de sel marin ; le bouchon qui le ferme est traversé par un tube T, dont l'extrémité inférieure se trouve au même niveau que la pointe supérieure d'une pipette de *Stas* P, de 100 C. C. Si l'on ouvre le robinet *r*, le liquide arrive dans la pipette en traversant le petit cylindre *s* renfermant un thermomètre et il la remplit exactement jusqu'à sa pointe supérieure. Le flacon R et la pipette P sont établis sur des supports qui permettent de les élever ou de les abaisser suivant les besoins. Lorsque le liquide a atteint la pointe supérieure de la pipette (ordinairement on dispose l'appareil de façon que quelques gouttes débordent et tombent dans la capsule soudée sur le tube supérieur, et que le liquide forme supérieurement un petit ménisque), on ferme le robinet *r*, on bouche la pipette avec le doigt indicateur

gauche, on enlève avec précaution le tube de caoutchouc fixé en *g*, à l'aide du chariot E on amène le petit flacon F contenant la solution d'argent sous la pipette et on vide celle-ci en retirant le doigt. Le flacon est ensuite placé dans l'appareil agitateur dans le compartiment correspondant à son numéro, tandis que la pipette est remplie à nouveau pour un autre essai.

Voyez pour la description de l'appareil primitif de *Gay-Lussac* et de ce même appareil modifié par *V. Lill, Balling*, Manuel de l'art de l'Essayeur, pages 394 et 396.

L'agitateur de *Gay-Lussac* (fig. 101), qui est employé pour effectuer en même temps un grand nombre d'essais, consiste en un panier A à douze compartiments, qui est suspendu à l'extrémité d'un tube en acier *cd* et dont le fond est attaché à un ressort à boudin *ab* fixé inférieurement au sol. Les flacons ayant été placés dans chacun des compartiments, on les bouche, puis on les maintient avec des coins de bois; on saisit alors l'agitateur par le manche *ef*, on le secoue pendant quelques minutes et on agite ainsi vivement les liqueurs. Dans une autre forme plus récente d'agitateur, le panier est suspendu librement à un ressort et les flacons sont maintenus en place au moyen d'un couvercle composé de deux parties mobiles autour d'une charnière.

Pratique de l'essai. — Lorsque la teneur en argent de l'échantillon a été déterminée approximativement (à $1/2$ pour 100 près), on en pèse, en se basant sur le résultat de l'essai préliminaire, une quantité telle qu'il y ait dans la prise d'essai quelques milligr. de plus que 1 gr. d'argent chimiquement pur. Afin d'éviter le calcul, quoique simple mais ennuyeux lorsqu'on a à faire un grand nombre d'essais, *Gay-Lussac* a dressé une table qui fait connaître immédiatement les quantités d'alliage à peser pour les différentes teneurs en argent⁴. On pèse une quantité un peu plus grande de l'alliage parce qu'il vaut mieux terminer la précipitation avec la solution décime de sel qu'avec la solution décime d'argent, le précipité dans ce dernier cas se déposant mal. La quantité pesée de l'alliage est dissoute au bain-marie dans un petit flacon contenant 10 à 12 C. C. d'acide azotique (poids spécifique 1,2). On se sert fréquemment pour chauffer en même temps plusieurs flacons d'une sorte de panier à compartiments numérotés (fig. 102), qu'il suffit de plonger dans l'eau chaude après y avoir placé les flacons. Lorsque la dissolution est achevée, on souffle dans les vases à l'aide d'un soufflet afin d'expulser l'acide azoteux qu'ils renferment, puis on les place successivement sous la pipette remplie (fig. 100), dans chacun d'eux on laisse couler, comme il a

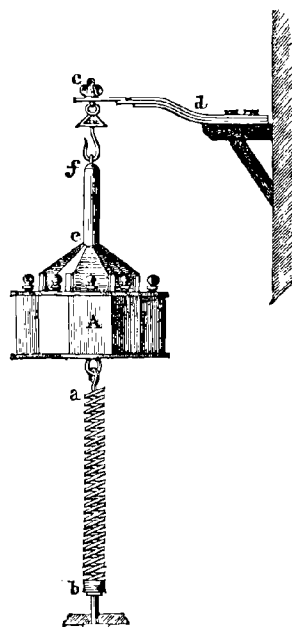


Fig. 101. Agitateur de Gay-Lussac.

⁴ Voyez BALLING, Manuel de l'art de l'Essayeur, p. 405.

été dit précédemment, 100 C. C. de la solution de sel marin, on les ferme avec un bouchon et on les agite vivement ou bien on les place dans les compartiments de l'agitateur (fig. 101). Afin de préserver la solution d'argent contre l'action de la lumière, bien que cette action n'occasionne qu'une erreur peu importante, on place les flacons dans un cylindre en tôle noirci. Aussitôt que le liquide s'est éclairci, on y fait couler à l'aide d'une pipette 1 C. C. de solution décime de sel ;



Fig. 102. Support à compartiments pour faire les dissolutions d'argent.

s'il se produit un trouble, on porte les flacons dans l'agitateur, et on renouvelle l'addition de la solution décime de sel jusqu'à ce qu'il ne produise plus de trouble. Comme dans ce dernier cas le dernier centimètre cube est ajouté en trop, on ne le compte pas, mais seulement ceux ajoutés précédemment. Si le premier centimètre cube ne produit pas de trouble, cela indique que les 100 C. C. de solution normale sont exactement suffisants pour la précipitation ou qu'ils sont plus que suffisants pour la produire. Dans ce dernier cas, à moins qu'on ne préfère recommencer l'expérience, on termine l'essai avec la solution décime d'argent. Les tables de

Gay-Lussac, dont nous avons parlé précédemment, permettent aussi de trouver sans calcul la teneur en argent avec le nombre de centimètres cubes de solution décime de sel ou d'argent qui ont été employés¹. Pour les corrections relatives à la température, voyez page 305.

[La liqueur décime de sel marin est contenue dans un flacon (fig. 103) fermé



Fig. 103. Flacon pour la liqueur décime de sel.

par un bouchon traversé par un petit tube effilé à son extrémité inférieure ; ce tube porte un trait correspondant à une capacité de 1 C. C., et il plonge dans la liqueur. Pour prendre le centimètre cube de solution décime, on applique le doigt sur l'orifice inférieur du tube, on retire celui-ci du flacon et on laisse écouler lentement le liquide, jusqu'à ce qu'il affleure au trait ; on transporte ensuite le tube au-dessus du flacon où se trouve la solution d'argent déjà mélangée aux 100 C. C. de solution de

sel et éclaircie, et retirant le doigt, on laisse le liquide s'écouler librement.]

Abstraction faite de l'influence de la température sur la solution normale, il y a dans cette méthode une autre cause d'erreur qui provient de ce que des traces de chlorure d'argent restent en dissolution dans l'azotate de sodium produit par la réaction. Lorsqu'on mélange ensemble en proportions exactement équivalentes les solutions de quantités exactement pesées de chlorure de sodium et d'azotate d'argent, on obtient un liquide dans lequel un trouble évident est encore produit aussi bien par le chlorure de sodium que par l'azotate d'argent. Cette erreur est annulée par un essai de contrôle avec de l'argent pur, en admettant naturellement que cet essai soit effectué dans les mêmes conditions que l'essai principal et surtout que, dans les deux cas, le titrage soit terminé soit avec la solution décime de sel soit avec la solution décime d'argent. *Stas* recommande d'employer, à la place du chlorure de sodium, le bromure de sodium, parce que le bromure

¹ Voyez *BALLING*, *loc. cit.*, p. 401

d'argent ne se dissout pas, comme le chlorure d'argent, dans l'azotate de sodium.

Parmi les métaux étrangers, le mercure est celui qui nuit le plus aux résultats de l'essai, parce que, en présence du protoxyde de mercure dans la dissolution, il se précipite du protochlorure de mercure, tandis que l'azotate de mercure dissout de grandes quantités de chlorure d'argent. Par conséquent, lorsqu'un alliage (ou une combinaison) contenant du mercure doit être essayé d'après le procédé de *Gay-Lussac*, il est nécessaire d'éliminer préalablement ce métal par calcination. De même, la méthode n'est pas applicable en présence de grandes quantités de plomb, à cause de la difficile solubilité du chlorure de plomb. Le bismuth peut aussi être précipité sous forme de chlorure basique. *Levol* et *Mascazzini* ont indiqué des modifications pour les alliages qui contiennent de l'étain, de l'or, de l'antimoine, du plomb, etc.¹.

Relativement à l'essai d'après la méthode de *Gay-Lussac* avec les appareils volumétriques ordinaires du laboratoire, voyez *Mohr*, *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, page 394, et *Frésenius*, *Traité d'analyse chimique quantitative*, 4^e édit. française, page 254.

Dosage de l'argent par le sulfocyanure d'ammonium, d'après Volhard².

— Lorsque, dans une solution acide d'azotate d'argent mélangée avec un peu de sulfate de peroxyde de fer, on verse une solution de sulfocyanure d'ammonium, il se forme un précipité blanc floconneux, caséiforme, insoluble dans les acides étendus et offrant les mêmes caractères extérieurs que le chlorure d'argent. Lorsque tout l'argent est précipité sous forme de sulfocyanure, le liquide se colore en rouge, par suite de la formation de sulfocyanure de fer. Par conséquent, dans cette méthode la fin de la réaction n'est pas indiquée par la clarification du liquide, mais par sa coloration rouge persistante. Comme la coloration rouge des sels de peroxyde de fer par le sulfocyanure d'ammonium est une réaction extrêmement sensible et que le sulfocyanure d'argent est tout aussi insoluble que le chlorure, la méthode donne des résultats très-exacts. Mais il est indispensable que l'acide azoteux soit absent et que l'opération soit effectuée à froid, sans quoi le sulfocyanure d'ammonium est décomposé.

Solution normale. — Il est convenable de donner à cette solution une concentration telle que 100 C. C. correspondent à 1 gr. d'argent. Pour obtenir une pareille liqueur normale, il faut (parce que le sulfocyanure d'ammonium, qui est hygroscopique, ne peut pas être pesé facilement) préparer d'abord une solution de concentration quelconque mais forte, dont on détermine la valeur chimique avec une quantité pesée d'argent, puis l'étendre avec le volume d'eau indiqué par le calcul. Le titre de la liqueur ainsi obtenue est ensuite contrôlée par une nouvelle expérience. Le sulfocyanure d'ammonium employé doit être exempt de chlore.

Pratique de l'essai. — Pour doser l'argent dans un alliage, on dissout 1 gr. de ce dernier dans 10 à 20 C. C. d'acide azotique (à 1,2 de densité), on expulse par évaporation l'acide azoteux, on étend à environ 200 C. C., on ajoute 5 C. C. d'une solution d'alun de fer et d'ammonium ou de sulfate de peroxyde de fer

¹ BALLING, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, p. 395.

² *Bulletin de la société chimique*, t. XXII, p. 64, 1874.

(contenant par litre environ 50 gr. de peroxyde de fer) et à l'aide d'une burette on fait couler goutte à goutte, en agitant continuellement, la solution de sulfocyanure d'ammonium. Si, avant l'addition de cette dernière, la liqueur est un peu colorée, on ajoute encore un peu d'acide azotique, qui fait disparaître la coloration. Chaque goutte en tombant produit un précipité d'abord coloré en rouge, mais dont la coloration disparaît aussitôt par l'agitation. Il est convenable d'employer des burettes de 100 C. C. divisées en cinquièmes de C. C., et pour obtenir des résultats plus exacts on termine l'expérience avec une solution décime d'argent et une solution décime de sulfocyanure d'ammonium, que l'on ajoute à l'aide de pipettes graduées étroites. Avec la burette on fait d'abord couler la solution normale jusqu'à l'apparition d'une coloration rouge faible persistante, puis on décolore le liquide avec la solution décime d'argent et l'on titre avec la solution décime de sulfocyanure d'ammonium jusqu'à réapparition de la coloration rouge. La réaction est si nette et si sûre, qu'on n'est jamais dans l'incertitude de savoir si l'on a ajouté une goutte en plus ou en moins, et en répétant plusieurs fois l'expérience on emploie toujours la même quantité de solution normale.

L'alliage peut contenir jusqu'à 70 pour 100 de cuivre, sans que cela nuise à l'exactitude du dosage. Lorsque la teneur en argent est plus faible, on ajoute à l'alliage une quantité d'argent chimiquement pur exactement pesée ou bien, sans faire la lecture, on titre jusqu'à l'apparition de la coloration rouge évidente, puis on laisse le sulfocyanure d'argent se déposer; on décante le liquide clair avec un siphon, on décompose et dissout le précipité par ébullition avec de l'acide sulfurique en ajoutant ensuite de l'acide azotique, et maintenant la solution d'argent ainsi obtenue, qui ne contient que peu de cuivre, est titrée comme précédemment après refroidissement et addition de solution de fer. Dans ce dernier cas, on obtient un peu trop d'argent, parce que l'acide sulfurique décompose un peu de sulfocyanure d'ammonium. Si l'on veut éviter cette erreur, on précipite, avant le titrage, l'acide sulfurique par une solution de chlorure de baryum. Le premier procédé, addition d'argent, doit cependant être préféré à cause de sa simplicité. Le nickel et le cobalt nuisent, il est vrai, un peu à la netteté de la réaction finale; cependant, lorsqu'on s'est habitué, ce qui est d'ailleurs facile, à reconnaître les changements de coloration, ces métaux sont sans influence sur le résultat. Comme dans l'essai d'après la méthode de *Gay-Lussac*, le mercure doit préalablement être éliminé. La présence du palladium constitue seule un obstacle à l'emploi de la méthode.

Il est évident que dans tous les cas où l'on a à faire tous les jours de nombreux essais d'argent, comme dans les hôtels de monnaies, la méthode de *Volhard* peut être appliquée avec les appareils employés pour le procédé de *Gay-Lussac*. Les tables de *Gay-Lussac* peuvent même servir aussi pour le calcul de la teneur en argent, parce que la valeur chimique de la solution de sulfocyanure d'ammonium est la même que celle de la solution de sel marin.

La méthode de *Volhard* a été introduite, par exemple, dans le laboratoire de l'usine d'Oker (Hartz inférieur) pour les essais de contrôle de la fabrication¹. On y emploie comme liqueur normale, au lieu du sulfocyanure d'ammonium, le

¹ *Liudemann*, Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1876, p. 335.

sulfocyanure de potassium ; la concentration de la liqueur est telle que 100 C. C. correspondent à 1 gr. d'argent. Dans ce même laboratoire, on dose, à l'aide du procédé de *Volhard*, de la manière suivante, l'or et l'argent dans l'argent d'éclair tenant or. Dans un ballon à long col en forme de poire et d'une capacité de 200 à 250 C. C., on dissout au bain de sable, avec 50 C. C. d'acide azotique (densité 1,2), 10 gr. de l'argent aurifère. On étend ensuite avec de l'eau distillée, on laisse l'or séparé se déposer complètement, on verse la solution claire, sans en perdre, dans un ballon d'un litre, on fait digérer le résidu plusieurs fois avec de l'acide azotique, on réunit tous les liquides avec l'eau de lavage en les décantant dans un ballon d'un litre, que l'on remplit avec de l'eau jusqu'au trait de jauge. Avec de l'eau on remplit ensuite jusqu'au bord le ballon dans lequel s'est effectuée la dissolution, puis on le renverse dans un creuset de porcelaine, de façon que l'or tombe dans ce dernier ; on enlève rapidement le ballon plein d'eau, on décante l'eau surnageant l'or dans le creuset et on dessèche celui-là à une température modérée. A l'aide d'une pipette on prend 50 C. C. de la solution d'argent, que l'on fait couler dans un gobelet de verre et l'on y dose l'argent comme il a été dit précédemment. Pour éviter les erreurs provenant de l'inexactitude des vases jaugés ou gradués, on se sert toujours pour la fixation du titre et pour l'essai lui-même, des mêmes ballons, burettes et pipettes. Le titre de la solution de sulfocyanure de potassium demeure tout à fait invariable même au bout d'un long temps. Dans d'autres localités, par exemple à Freiberg, on emploie la méthode de *Volhard* pour effectuer l'essai préliminaire et l'on se sert de la méthode de *Gay-Lussac* pour l'essai proprement dit.

Relativement à l'emploi du procédé de *Volhard* pour le dosage de l'argent dans la galène, voyez *Balling*, Manuel de l'Essayeur, page 411.

Parmi les autres méthodes de dosage volumétrique de l'argent proposées pour des usages spéciaux nous citerons les suivantes :

*Méthode de Pisani*¹. — On se sert d'une solution d'iodure d'amidon, dont la valeur chimique est connue ; lorsqu'on l'ajoute à une solution d'argent, elle est décolorée tant qu'il y a encore de l'argent en dissolution (il se forme de l'iodure et de l'iodate d'argent).

*Méthode de Vogel*². — Cette méthode convient pour la photographie. La teneur en argent est déterminée au moyen d'une solution d'iodure de potassium de richesse connue ; à l'aide d'une burette, cette dissolution est versée jusqu'à coloration bleue dans la solution d'argent mélangée avec de l'acide azotique (exempt d'acide azoteux) et de l'empois d'amidon.

DOSAGE DE L'ARGENT PAR LA MÉTHODE PONDÉRALE. — Dans les hôtels de monnaies des Indes Orientales³, on dissout dans l'acide azotique 1,22 gr. de la substance à essayer, au moyen d'acide chlorhydrique on précipite l'argent de la solution étendue sous forme de chlorure et, lorsque celui-ci s'est complètement déposé, on le lave bien avec de l'eau, par décantation. On remplit ensuite le ballon avec

¹ *Annales des mines*, t. X, p. 82 ; *BALLING*, *Manuel de l'Essayeur*, p. 412.

² *Poggendorfs Annalen*, t. CXXIV, p. 547.

³ Voyez pour la description complète des appareils et des manipulations : *Chemical News*, t. XXIX, p. 243.

de l'eau, on le renverse dans un creuset à parois lisses et pesé, de façon que le chlorure d'argent tombe au fond du creuset, puis on l'enlève avec une certaine habileté. On pèse le chlorure d'argent après l'avoir desséché (à la fin au bain d'air).

Presque toujours, le dosage pondéral de l'argent est effectué par précipitation en solution azotique étendue sous forme de chlorure par l'acide chlorhydrique. Il faut éviter un grand excès de ce dernier acide, parce que le chlorure d'argent y est un peu soluble. On laisse le précipité se déposer complètement à chaud, on verse le liquide clair sur un filtre desséché à 120° et pesé, puis à l'aide de la fiole à jet, on y fait tomber le précipité et on le lave avec de l'eau, à laquelle on a ajouté un peu d'acide azotique. Après dessiccation, on place le filtre avec le précipité dans un vase fermé et on le porte dans un bain d'air, on chauffe encore pendant une demi-heure et l'on pèse après refroidissement. Si l'on veut éviter l'emploi du filtre pesé, on peut procéder de la manière suivante : si la quantité du précipité n'est pas grande, on le dissout sur le filtre dans de l'ammoniaque concentrée chaude, après avoir fermé le bec de l'entonnoir avec un petit bouchon ; on fait ensuite écouler la solution dans un grand creuset de porcelaine pesé, on lave le filtre avec de l'eau un peu ammoniacale, on évapore le liquide à sec au bain-marie, puis on chauffe au rouge en n'élevant la température qu'avec précaution et graduellement, enfin on pèse après refroidissement. Si le précipité est abondant, on recueille sur une feuille de papier glacé tout ce que l'on peut séparer du filtre après dessiccation de celui-ci, puis on dissout comme précédemment ce qui est resté adhérent au filtre et, après refroidissement du creuset chauffé au rouge, on ajoute le chlorure d'argent rassemblé sur la feuille de papier.

Pour retirer le chlorure d'argent fondu du creuset, on l'humecte avec de l'acide chlorhydrique un peu étendu, puis on place par-dessus un petit morceau de zinc. Le chlorure d'argent est ainsi réduit peu à peu et l'argent séparé à l'état métallique ; mais sous l'influence de ce traitement la masse fondue se détache presque toujours au bout de quelques instants des parois du creuset.

La manière dont se comporte l'argent en présence de l'acide chlorhydrique permet aussi de le séparer de la plupart des autres métaux. En présence du plomb, on précipite le plomb en solution aussi étendue que possible et on lave le précipité pendant longtemps à l'eau bouillante, afin d'éliminer le chlorure de plomb qui a pu se précipiter en même temps. En pareil cas, lorsqu'on a affaire à de faibles quantités d'argent, il est convenable d'effectuer la précipitation avec une solution de chlorure de plomb. Dans une solution de laquelle l'argent doit être précipité par l'acide chlorhydrique, il ne doit y avoir ni protoxyde ni bioxyde de mercure (voyez cependant page 513).

Marche systématique de l'analyse des minerais les plus importants.

1. *Argent natif.* — Il peut contenir de petites quantités de fer, de cuivre, d'arsenic et d'antimoine. L'argent est précipité en solution azotique par l'acide chlorhydrique, et dans le liquide, séparé par filtration du chlorure d'argent, on

précipite le cuivre, l'arsenic et l'antimoine par l'hydrogène sulfuré; on sépare et on dose l'antimoine d'après les pages 272 et 288. Le fer est précipité comme on le sait par l'hydroxyde d'ammonium, après expulsion de l'hydrogène sulfuré et oxydation.

2. *Argent sulfuré*. — Il contient généralement un peu de sulfure de cuivre. Après dissolution dans l'acide azotique concentré, on isole par le filtre le soufre séparé, puis on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique (page 309) et le cuivre par l'hydrogène sulfuré (page 266). On dose le soufre dans un échantillon particulier; de la solution azotique on précipite l'acide sulfurique par l'azotate de baryum, ou mieux par le chlorure de baryum, après avoir précipité l'argent par l'acide chlorhydrique.

3. *Miargyrite* (AgSbS_3), *argent antimonio-sulfuré* (Ag^3SbS_5), *proustite* (Ag^5AsS_5), *polybasite* ($9\text{Ag}^2[\text{Cu}]\text{S} + \text{As}^2[\text{Sb}]\text{S}_2$), *cuivre gris* et minéraux analogues. — Toutes ces combinaisons sont décomposées par chauffage dans un courant de chlore (p. 271). Avec la miargyrite, l'argent antimonio-sulfuré et la proustite il ne reste dans le tube à boule que du chlorure d'argent, que l'on pèse directement avec le tube. Pour la marche de l'analyse des combinaisons offrant une composition plus compliquée, voyez page 271; en l'absence d'antimoine, on n'ajoute pas d'acide tartrique au liquide des récipients. Quelques cuivres gris renferment du mercure, qui distille dans les récipients sous forme de bichlorure; dans ce cas le précipité produit par l'hydrogène sulfuré est mis en digestion pendant longtemps dans un ballon fermé avec de l'hydrosulfure d'ammonium concentré; le sulfure d'antimoine et le sulfure d'arsenic entrent alors en dissolution, et on les sépare et les dose d'après la page 272; le sulfure de mercure restant est ensuite traité comme il sera dit plus loin (voy. Mercure).

Les minéraux composés de soufre, d'argent et d'antimoine peuvent aussi être calcinés dans le tube à boule pesé au milieu d'un courant d'hydrogène. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré, tandis que l'antimoine reste en combinaison avec l'argent; la perte de poids fait par suite connaître la quantité du soufre. Si l'on chauffe le résidu dans le courant de chlore, le chlorure d'antimoine passe dans le récipient, tandis que le chlorure d'argent reste, et son poids fait connaître la teneur en argent.

On peut décomposer la proustite (argent arsénio-sulfuré) en la chauffant avec de l'acide azotique (en chauffant à la fin jusqu'à l'ébullition), après quoi on précipite l'argent sous forme de chlorure par l'acide chlorhydrique, et l'arsenic sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien par la mixture de magnésie, après sursaturation par l'hydroxyde d'ammonium. On dose le soufre dans un échantillon particulier (voyez plus haut, Argent sulfuré).

La teneur en argent des minerais de plomb, de cuivre, de zinc et autres minerais, ainsi que des produits d'usines qui servent pour l'extraction de l'argent, est généralement si faible qu'elle ne peut être déterminée que par voie sèche (voy. page 298).

Produit. Argent. — On peut *essayer la pureté de l'argent* de la manière suivante: Lorsqu'on dissout le métal dans l'acide azotique, il ne doit pas laisser de résidu; la solution sursaturée par de l'hydroxyde d'ammonium doit rester claire et incolore et, après que l'argent en a été éliminé par l'acide chlorhydrique, elle

doit se volatiliser complètement sans résidu. S'il reste un résidu lorsqu'on dissout l'argent dans l'acide azotique, il peut être formé par de l'or ou par les oxydes de l'étain et de l'antimoine; si le liquide se colore en bleu lorsqu'on le sursature par l'hydroxyde d'ammonium, c'est l'indice de la présence du cuivre, tandis qu'un précipité blanc produit par le même réactif indique généralement la présence du plomb, du bismuth ou du mercure. Enfin, si la solution évaporée après séparation de l'argent par l'acide chlorhydrique laisse un résidu, celui-ci peut être formé par les métaux précédents ainsi que par du zinc et du cadmium.

Suivant *H. Rössler* et *H. Debray*, l'argent affiné par l'acide sulfurique renferme souvent du *sélénium*, qui communique aux alliages préparés avec cet argent des propriétés fâcheuses¹. *Debray* découvre le sélénium dans l'argent de la manière suivante : 100 gr. du métal sont dissous à chaud dans l'acide azotique (densité 1,3). Après la séparation de l'or qui a pu se précipiter, l'argent est précipité par l'acide chlorhydrique et la solution filtrée évaporée à sec au bain-marie à une douce chaleur. On fait bouillir pendant quelque temps avec de l'acide chlorhydrique le résidu qui contient le sélénium sous forme d'acide sélénié, afin de transformer ce dernier en acide sélénieux, dont la présence peut ensuite être constatée par une addition d'acide sulfureux.

Pour *déterminer la valeur de l'argent*, on le dissout dans l'acide azotique, puis on dose l'argent par la méthode volumétrique ou la méthode pondérale. Dans la plupart des cas il suffit de doser l'argent, et on se borne pour les autres éléments à une recherche qualitative.

Pour *découvrir l'argent dans des objets qui ne peuvent pas être traités par les acides*, on peut se servir avec avantage de la *méthode hydrostatique* (voy. plus loin). Mais le plus souvent on fait un essai à la pierre de touche (voyez page 302); on compare les traits obtenus avec ceux que donne l'argent et on peut ensuite les essayer avec les dissolvants, principalement l'acide azotique (et ajouter ensuite de l'acide chlorhydrique).

Si l'on touche l'argent ou des objets argentés avec une solution de pyrochromate de potassium (chromate acide de potassium) mélangée avec de l'acide sulfurique, il se produit immédiatement une tache rouge de chromate d'argent. Une goutte d'une solution d'azotate d'argent, déposée sur de l'argent pur, ne donne lieu à aucune altération, tandis que sur des alliages ressemblant à l'argent ou pauvres en argent, il se forme une tache noire d'argent réduit.

Alliages d'argent les plus importants.

Argent et cuivre (voy. p. 280). — Dans le cas de la présence du zinc, on le précipite et on le dose, d'après la page 355, dans le liquide filtré provenant de la séparation du sulfure de cuivre, après en avoir expulsé l'hydrogène sulfuré.

Détermination de la teneur en argent par la méthode hydrostatique. — Cette méthode, proposée par *Karmarsch*, consiste simplement à déterminer le poids spécifique des alliages, mais elle ne peut être employée que pour ceux qui ne contien-

¹ Voyez R. WAGNER et L. GAUTIER, *Nouveau Traité de chimie industrielle*, 2^e édit., t. I, p. 253..

nent que du cuivre et de l'argent. Si L est le poids spécifique, on obtient la teneur en argent pur n (exprimée en millièmes), à l'aide de la formule suivante : n

$$= \frac{L - 8,853}{0,0016474}$$

Cette formule a été calculée spécialement pour les monnaies ;

elle convient moins pour les autres alliages. Pour que la méthode donne un résultat exact, il faut que le poids spécifique soit déterminé avec beaucoup de soin. C'est pourquoi elle n'offre quelque avantage sur les autres méthodes d'essai que dans des cas exceptionnels (voyez plus haut).

2. *Argent et or.* Voyez page 316 et suivantes.

3. *Argent et mercure* (amalgame). — Dans un excès d'acide azotique concentré on dissout l'alliage en chauffant d'abord doucement et ensuite à l'ébullition, puis on précipite l'argent de la dissolution par l'acide chlorhydrique. Cependant, comme le chlorure d'argent est un peu soluble dans une solution d'azotate de mercure, mais qu'il l'est moins dans une solution d'acétate de mercure (d'après *Debray*), on ajoute à la solution de l'acétate de sodium, qui précipite encore un peu de chlorure d'argent. Du liquide filtré, le mercure est séparé et dosé comme il sera dit plus loin (voy. Mercure). Il est plus simple de doser le mercure en déterminant la perte que l'amalgame éprouve lorsqu'on le chauffe au rouge intense.

4. *Argent et plomb.* — De la solution azotique fortement étendue, on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique et avec de l'eau bouillante, on lave pendant longtemps et avec soin le chlorure d'argent précipité. Le plomb est dosé sous forme de sulfate d'après la page 286.

5. *Argent et zinc.* — Après la précipitation de l'argent par l'acide chlorhydrique, on dose le zinc d'après la page 355.

6. OR

Généralités. — On a à essayer pour or les *quartz* et les *pyrites aurifères* ; en outre, l'or constitue un élément constant d'un grand nombre de *produits métallurgiques*, principalement de ceux qui servent pour l'extraction de l'argent. C'est pourquoi on détermine fréquemment la teneur en or de l'*argent* extrait de ces produits. Enfin, la teneur en or du *produit*, de l'or lui-même, ainsi que de ses *alliages* est fréquemment déterminée. Il est évident qu'en présence de la grande valeur que possède l'or, les essais doivent être effectués avec la plus grande exactitude possible et, en outre, on doit choisir avec un soin tout particulier les échantillons moyens, en se basant sur des règles consacrées par l'expérience.

Matières premières et fabrication.

Essai des pyrites, des quartz et des cendres de pyrites tenant or. — Généralement il ne s'agit ici que d'un dosage approximatif ; un essai tout à fait exact n'est pas possible, parce que l'or ne forme qu'une très faible partie de la masse, et en outre comme il y est disséminé très inégalement, c'est à peine s'il est possible de prendre un échantillon moyen correspondant à la réalité. Au moyen de différents artifices et de règles qui varient avec les conditions locales et dont la

description ne peut pas être donnée en peu de mots, de même qu'en employant de grandes quantités du minerai, on peut cependant arriver à déterminer une teneur en or qui se rapproche beaucoup du rendement en grand. Les méthodes en usage dans les différentes localités peuvent être groupées de la manière suivante : *a. Essai par lavage.* Cette méthode est employée pour les roches quartzeuses contenant de l'or disséminé dans leur masse. Comme en grand, on sépare par lavage à l'aide de dispositifs appropriés (par lévigation) l'or d'une grande quantité de la substance bocardée et on détermine ensuite sa quantité. Pour obtenir un résultat utile à l'aide de ce procédé, d'ailleurs assez grossier, il faut que l'échantillon moyen ait été pris bien exactement, ce qui dans ce cas présente des difficultés particulières, et il faut aussi tenir compte de la dextérité et de l'habitude de l'essayeur ; l'essai par lavage n'est que rarement employé. *b. Essai par amalgamation.* Ce procédé est une imitation de la méthode par amalgamation employée quelquefois pour l'extraction de l'or. *c. Essai par voie sèche (essai par coupellation et essai au creuset).* Il convient surtout pour les pyrites aurifères et il ressemble au procédé employé pour les essais d'argent. *d. Essai par voie humide par chloruration du minerai.* Cette méthode, indiquée par Plattner, est plus compliquée que les précédentes, mais elle donne les résultats les plus exacts et surtout elle fait connaître immédiatement la teneur en or pur, tandis que avec les procédés mentionnés précédemment, l'or obtenu n'est jamais pur, mais contient encore généralement de l'argent ainsi que d'autres métaux, et si la teneur en or pur doit être déterminée, il faut traiter le métal par l'une des méthodes qui seront décrites ultérieurement.

a. Essai par lavage. — Voyez, pour la description de cette méthode, *Balling*, Manuel de l'art de l'Essayeur, p. 455.

b. Essai par amalgamation. — *Kleinschmidt*¹ décrit de la manière suivante le procédé tel qu'il est suivi à St-Helena, territoire de Montana : Au moins 5 kilogr. de minerai pris en différents endroits du tas et du filon sont réduits en poudre fine, mélangés et tamisés. L'or pur qui peut rester sur le tamis est pesé à part. De la poudre tamisée et bien mélangée on prend 500 gr. pour l'essai (que l'on répète plusieurs fois). On verse le minerai dans une sèbile, on le délaye avec de l'eau, on mélange la bouillie très intimement avec 5 gr. de mercure, ou plus suivant les circonstances, et on abandonne la masse à elle-même pendant deux heures en l'agitant à plusieurs reprises. Le mercure absorbe l'or et forme avec lui un amalgame qui, par un lavage fait avec soin (et en ajoutant à la fin un peu de solution de cyanure de potassium à l'eau de lavage), se sépare du reste de la masse. L'amalgame séparé est chauffé au rouge faible et l'or qui reste est pesé. Si ce dernier contient de l'argent, on l'en sépare comme il sera indiqué plus loin. D'après le résultat moyen de six ou huit essais ainsi effectués, on peut être renseigné approximativement sur le rendement en grand. Les minerais contenant du soufre, du tellure et de l'antimoine sont essayés par fusion et en même temps par la méthode qui vient d'être indiquée.

*c. Essai par coupellation et essai au creuset*². — Ces méthodes sont tout à fait

¹ Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1868, p. 127.

² Voyez *BALLING*, Manuel de l'art de l'Essayeur, p. 416

semblables aux procédés correspondants décrits à propos de l'argent. Les minerais (les pyrites devront être préalablement grillées complètement) sont scorifiés avec du plomb et des flux convenables ou fondus dans des creusets avec de la litharge, du flux noir et des fondants dissolvants. Le régule de plomb absorbe l'or, que l'on extrait ensuite par coupellation du plomb. Suivant la teneur en or, on prend pour l'essai de 50 à 500 gr. de substance. Lorsqu'on a affaire à des minerais très pauvres, on fait un grand nombre d'essais et l'on couplelle ensemble les régules de plomb obtenus. La séparation de l'or d'avec le plomb par coupellation est effectuée de la même manière que celle de l'argent d'avec le plomb (p. 299); seulement, comme l'or est plus difficilement fusible que l'argent, il faut, surtout vers la fin de l'opération, employer une plus forte chaleur; voyez aussi plus loin : Coupellation du plomb contenant de l'or et de l'argent (p. 516).

d. Essai par chloruration, d'après Plattner. — L'appareil employé pour cet essai consiste en une éprouvette étroite, près du fond de laquelle se trouve un tube fermé avec un bouchon perforé. Par un tube de verre adapté dans le trou du bouchon, on fait arriver dans l'éprouvette du gaz chlore bien lavé et exempt d'acide chlorhydrique. L'ouverture de l'éprouvette est fermée avec une plaque de caoutchouc percée d'un trou, dans lequel est fixé un tube de verre venant s'ouvrir dans un autre appareil, qui sert pour l'absorption du chlore en excès et est rempli dans ce but de sciure de bois humectée avec de l'alcool. Au fond de l'éprouvette on a mis d'avance une couche de sable quartzeux grossier, puis une autre couche de sable fin, sur laquelle est placé le minerai pulvérisé et humecté avec de l'eau (50 à 500 gr.) et préalablement bien grillé s'il renferme du soufre. Lorsque l'appareil tout entier est rempli de gaz chlore, on laisse ce dernier se dégager pendant une heure encore, puis on enlève l'appareil à chlore, on ferme la tubulure inférieure de l'éprouvette avec un bouchon ou un morceau de tube de caoutchouc, muni d'un robinet à pince, et on laisse encore le chlore agir sur le minerai pendant quelque temps. On adapte ensuite dans la tubulure de l'éprouvette un tube de verre recourbé par en bas et muni d'un robinet de verre, on verse de l'eau bouillante, on enlève la plaque de caoutchouc fermant l'éprouvette et l'on verse sur le contenu de celle-ci de l'eau bouillante, qui dissout le chlorure d'or formé, et on laisse couler la dissolution dans une capsule de porcelaine, en lui faisant traverser un filtre. Afin de compléter le lavage, on verse de l'eau bouillante à plusieurs reprises, en favorisant l'écoulement de la dissolution en inclinant fortement l'éprouvette. Après avoir ajouté un peu d'acide chlorhydrique à la solution d'or recueillie dans la capsule de porcelaine, on l'évapore jusqu'à expulsion du chlore libre et ensuite on la mélange avec une solution de sulfate de protoxyde de fer, qui précipite l'or. Lorsque celui-ci s'est bien déposé, on le sépare par filtration, on le lave bien, puis on le fond (avec la cendre du filtre) avec 5 à 10 gr. de plomb et un peu de borax, on couplelle le culot obtenu (voy. plus haut, *c.*) et l'on pèse le bouton d'or. Lorsqu'on a affaire à de très petites quantités d'or, il vaut mieux effectuer la coupellation au chalumeau; les boutons d'or très petits peuvent ensuite, d'après Plattner, au lieu d'être pesés, être mesurés à l'aide d'une échelle particulière (voy. Plattner, Probirkunst mit dem Löthrohr, 5^{me} édit. par Th. Richter, pages 40 et 534).

Le procédé est plus simple, lorsque, d'après *R. Wagner*¹, on emploie de l'eau de brome à la place du chlore. Lorsque les minerais renferment de grandes quantités d'argent, la méthode est inapplicable, parce que le chlorure d'argent insoluble enveloppe un peu d'or et le soustrait à la décomposition.

Essai pour or des produits métallurgiques et des alliages (monnaies) contenant de l'argent et de l'or. — Généralités. — Avec les *produits métallurgiques* on prépare d'abord, d'après la page 298, de l'argent aurifère et dans celui-ci on détermine la teneur en or, en séparant l'or de l'argent par l'opération du *départ*. Les *monnaies*, les *alliages*, etc., contenant de l'or et de l'argent sont immédiatement soumis à l'opération du départ. S'ils contiennent d'autres métaux, surtout du cuivre, on élimine d'abord ce dernier par coupellation avec du plomb. Mais de cette façon on ne peut pas éliminer complètement le cuivre des alliages ne contenant que de l'or et du cuivre; il faut, avant la coupellation, y ajouter une quantité d'argent trois fois égale à celle de l'or. Dans tous les cas, on a finalement à opérer la séparation de l'or d'avec l'argent, soit dans l'argent aurifère, soit dans l'or argentifère. La séparation de l'or et de l'argent, le départ, peut être effectuée par l'acide azotique, l'eau régale ou l'acide sulfurique (ou le bisulfate de potassium). Dans la plupart des cas, on emploie l'acide azotique, qui dissout l'argent et laisse l'or. Mais l'expérience a appris que pour que la séparation soit complète, il faut qu'il y ait un rapport déterminé entre la quantité de l'or et de l'argent contenus dans l'alliage, et l'on se trouve dans les conditions les plus favorables lorsque ce dernier contient 1 partie d'or pour 2,5 à 3 parties d'argent. L'opération qui a pour but de produire cet alliage est désignée sous le nom d'*inquartation*. Si l'or renferme moins d'argent, ce dernier est incomplètement séparé; si la teneur en argent est plus grande que celle indiquée plus haut, l'argent est, il est vrai, complètement séparé, mais l'or au lieu de se précipiter sous une forme compacte et cohérente, reste à l'état d'une poudre fine, ce qui rend son dosage difficile.

a. Séparation de l'argent et de l'or dans l'or argentifère par l'acide azotique. — L'alliage ou le bouton obtenu par coupellation est enveloppé dans une feuille de plomb avec une quantité d'argent telle, que pour 1 partie d'or il y en ait 3 d'argent, il est ensuite mis dans une coupelle placée dans le moufle et contenant un peu de plomb fondu, et la coupellation est effectuée d'après les prescriptions indiquées à propos de l'argent (page 299). Afin d'être renseigné sur la quantité d'argent à ajouter (et aussi de plomb, voy. page 317), il faut par un essai préliminaire déterminer approximativement la teneur en or, à moins que celle-ci ne soit déjà connue, comme c'est le cas pour les monnaies. Cet essai préliminaire est effectué de la même manière que l'essai principal. Pour la quantité d'argent à ajouter, lors de l'essai préliminaire, on se base sur la teneur en or évaluée approximativement d'après la couleur du bouton ou de l'alliage. Afin de pouvoir déterminer avec une certitude suffisante, d'après la couleur seule, la teneur en or du bouton, *Goldschmidt*² a construit des tables sur lesquelles sont indiquées les couleurs des alliages d'or et d'argent, préparés avec beaucoup de

¹ DINGLER'S *Polytech. Journ.*, t. CCXIX, p. 546.

² *Frésenius, Zeitschrift für anal. Chem.* t. XVII, p. 142.

soin (avec des proportions variables des deux métaux); de cette façon, on obtient facilement et rapidement par comparaison des résultats satisfaisants. L'ancienne méthode, qui consiste à comparer le trait produit par l'alliage sur la pierre de touche avec celui que donnent sur la même pierre des alliages de titre connu (touchaux), n'est plus maintenant que rarement employée; elle exige une grande habitude pour reconnaître les légères différences des nuances des traits produits par les alliages diversement composés. Le bouton d'or et d'argent est retiré de la coupelle, bien nettoyé, puis aplati sur une enclume polie à l'aide d'un marteau également poli. Il est ensuite calciné dans un moufle et aplati de nouveau; on renouvelle le chauffage au rouge et l'aplatissement plusieurs fois, jusqu'à ce qu'on ait obtenu un disque mince flexible, qu'on chauffe encore une fois au rouge et qu'on enroule autour d'un gros fil de fer. Le *cornet* ainsi obtenu, après avoir été marqué à l'aide d'un poinçon (si, comme c'est le cas ordinaire, on fait en même temps plusieurs essais), est introduit dans un matras d'essayeur (fig. 104) avec de l'acide azotique exempt de chlore, à 1,2 densité, que l'on chauffe ensuite à l'ébullition pendant 10 ou 15 minutes (jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rouges). Le liquide doit être maintenu en ébullition continue, afin que l'acide azoteux qui se forme se dégage complètement. La solution est ensuite décantée et remplacée par de l'acide azotique plus fort (densité 1,5); après une ébullition de 10 à 15 minutes, cette opération est répétée encore une fois. Enfin, on lave à l'eau bouillante pour éliminer l'acide azotique et en prenant les plus grandes précautions afin que rien ne se détache du creuset, on introduit celui-ci dans un creuset de porcelaine, où on le dessèche et ensuite on le calcine dans un moufle (jusqu'à ce qu'il commence à fondre).



Fig. 104.
Matras d'essayeur.

On pèse ordinairement pour l'*essai des alliages*, des échantillons de 500 milligrammes et lorsqu'il n'y a pas de cuivre, on ajoute les quantités suivantes de plomb :

Teneur en or de l'alliage dans 1 gramme :			Plomb à ajouter :
1000	—	980 milligrammes.	4 grammes.
980	—	920	6 —
920	—	875	8 —
875	—	750	10 —
750	—	600	12 —
600	—	550	14 —
550	—	0	16 —

Si l'alliage renferme du cuivre, on emploie deux fois plus de plomb.

On a déjà dit que l'argent ne peut être séparé de l'or par l'acide azotique que lorsque l'alliage renferme à peu près 1 partie d'or pour 3 parties d'argent. Cependant, malgré cela, la séparation n'est pas toujours complète; il reste fréquemment avec l'or de petites quantités d'argent. Lorsqu'on veut tenir compte de ces dernières, on dissout l'or dans l'eau régale, on étend avec de l'eau et l'on dose le chlorure d'argent restant, d'après la page 509.

On admettait autrefois que l'erreur due à la perte d'or à la coupellation était compensée par celle résultant de ce que l'or retient une certaine quantité d'argent lors du départ par l'acide azotique; mais, d'après *Rössler*, cette hypothèse n'est applicable qu'aux alliages riches en or; dans tous les essais d'alliages pauvres en or, qui sont coupellés avec de grandes quantités de plomb, la perte d'or à la coupellation est supérieure à la quantité d'argent retenu par l'or dans l'opération du départ ¹.

Le palladium se dissout avec l'argent dans l'acide azotique, tandis que le

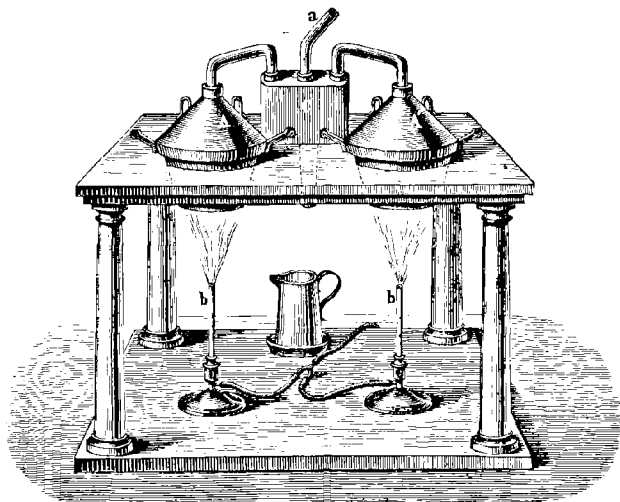


Fig. 105. Appareil de Johnson, Matthey et C°, pour les essais d'or.



Fig. 106.

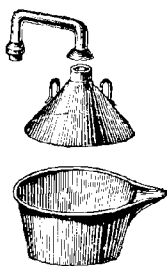


Fig. 107.



Fig. 108.



Fig. 111.

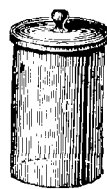


Fig. 109.



Fig. 110.

platine (une petite quantité se dissout avec l'argent dans l'acide azotique) et l'iridium restent non dissous dans l'or et s'il s'agit de recherches exactes, ils doivent en être séparés par voie humide (voy. page 321).

Les fabricants de platine *Johnson, Matthey et Cie*, de Londres, ont construit un appareil, qui permet d'effectuer les essais d'or facilement et rapidement. Cet

¹ Voyez BALLING, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, p. 427.

appareil, représenté par les figures 105 à 111, offre les avantages suivants : l'opération se fait très proprement et très commodément, il procure une économie de travail, de temps, de combustible et d'acide, un seul essayeur suffit pour effectuer plusieurs essais en même temps et enfin les erreurs par confusion sont rendues impossibles. Les vases en platine K (fig. 111) sont destinés à recevoir les cornets d'argent aurifère numérotés; ils sont placés les uns à côté des autres sur la tablette B également en platine (fig. 111). A l'aide du petit crochet H (fig. 110), on introduit la tablette dans la chaudière en platine A (fig. 107), contenant de l'acide azotique (à 1,2 de densité); cette chaudière est placée dans l'un des trous d'une table en porcelaine et elle est chauffée au moyen d'un bec de *Bunsen* b (fig. 105). Lorsque les essais ont séjourné pendant un temps suffisant dans l'acide azotique bouillant, on les porte dans la chaudière A' tout à fait semblable à la précédente, mais contenant de l'acide azotique plus fort, avec lequel on fait bouillir les essais. Les vapeurs se dégagent dans la cheminée après avoir traversé successivement le tube i (fig. 105), le condensateur C et le tube a. Lorsque les essais ont été bouillis encore une fois avec de l'acide azotique plus faible dans la chaudière A, on les lave dans le vase G (fig. 109) et à l'aide du support E (fig. 106), on les introduit dans le moufle en platine F (fig. 108) placé dans un moufle en argile, puis on les dessèche, on les reçoit et on les pèse sur le support E.

Suivant *G. Rose*, l'argent peut aussi être séparé facilement et complètement de l'or argentifère par l'acide azotique, si l'on fond l'alliage avec 5 parties de plomb pur. Cette méthode plus simple doit être préférée pour les analyses à la séparation par inquartation, qui exige toujours beaucoup d'habitude. *Balling*⁴ a proposé récemment dans le même but l'emploi du cadmium.

b. Séparation de l'or et de l'argent dans l'argent aurifère par l'acide azotique.

— Lorsque la teneur en argent est considérable, l'essai, sans avoir été préalablement mélangé avec de l'argent ou transformé en cornet, est bouilli dans un matras d'essayeur avec de l'acide azotique, jusqu'à dissolution complète de l'argent et cessation de dégagement de vapeurs rouges. L'or reste sous forme d'une poudre fine. On laisse celle-ci se déposer, on décante la solution d'argent, on fait bouillir encore une fois pendant quelques instants avec un peu d'acide azotique, on lave par décantation avec de l'eau bouillante et ensuite on remplit complètement le ballon avec de l'eau. On couvre l'orifice du matras avec un petit creuset de porcelaine renversé, puis on retourne le tout de façon que la poudre d'or tombe dans le creuset; lorsque la poudre s'est complètement déposée au fond de ce dernier, on remonte lentement et avec précaution, afin de ne rien perdre par projection, le matras le long de la paroi du creuset, et on le fait glisser sur le bord de celui-ci, de façon à l'amener au-dessus d'un vase placé à côté, dans lequel on laisse couler l'eau du matras. On décante l'eau surnageant l'or à l'aide d'un petit siphon, on expulse le reste de l'eau en chauffant; enfin, on chauffe au rouge vif le creuset avec l'or qu'il renferme, de façon que ce dernier se prenne en masse et qu'il puisse être retiré du creuset d'une seule pièce et porté sur la balance. Il faut pour enlever le matras du creuset avec

⁴ Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, 1879, p. 599, et *Dingl. Polytechn. Journal*, t. CCXXXVI, p. 323.

l'eau qu'il renferme une grande habileté. C'est pourquoi dans beaucoup de cas il serait préférable de décomposer l'alliage par l'acide azotique dans une capsule de porcelaine, d'étendre le liquide avec de l'eau, et de rassembler sur un filtre l'or séparé, puis de le laver à l'eau bouillante. Après dessiccation, on calcine le filtre avec l'or dans un creuset de porcelaine chauffé dans un moufle; le filtre est ainsi réduit en cendre. On pèse l'or pris en masse. Dans cette méthode, il est aussi convenable de toujours s'assurer de la pureté de l'or obtenu en le dissolvant dans l'eau régale; s'il reste du chlorure d'argent, on le sépare par le filtre, on le pèse et l'on porte en déduction la teneur en argent correspondant au chlorure.

Le procédé employé à Oker, pour le dosage simultané de l'argent et de l'or dans l'argent d'éclair a été décrit page 508. Relativement au dosage de l'or dans les usines de la Basse-Hongrie, voyez *Balling*, Manuel de l'art de l'Essayeur, page 424.

c. Séparation de l'or et de l'argent par l'eau régale. — L'or se dissout complètement dans l'eau régale, tandis que l'argent est transformé par ce réactif en chlorure d'argent insoluble. Mais cette réaction ne peut servir de base à une méthode de séparation analytique, que lorsque la teneur en argent ne dépasse pas 15 pour 100, parce que autrement le chlorure d'argent formé enveloppe l'or et le soustrait à la décomposition. L'alliage aplati est mis en digestion dans un gobelet de verre avec de l'eau régale pas trop concentrée et, lorsqu'on ne distingue plus de particules métalliques (à l'aide de la baguette de verre on fait tomber le chlorure d'argent qui se dépose sur l'or), on étend avec de l'eau, puis l'on abandonne le gobelet à lui-même à une douce chaleur, jusqu'à ce que le chlorure d'argent se soit complètement déposé. On filtre pour séparer le chlorure, qu'on lave à l'eau bouillante et qu'on dose d'après la page 509. On rassemble la solution d'or dans une capsule de porcelaine, on l'évapore à un petit volume en ajoutant à plusieurs reprises un peu d'acide chlorhydrique (afin d'expulser l'acide azotique), puis on étend avec de l'eau et on mélange avec une solution de sulfate de protoxyde de fer. Après une digestion de plusieurs heures à une température modérée, on rassemble l'or réduit sur un filtre, on le lave à l'eau bouillante et on détermine son poids, après l'avoir calciné avec le filtre dans un creuset en porcelaine (jusqu'à ce que la poudre se soit prise en masse).

Quelquefois, notamment lorsque d'autres métaux doivent aussi être dosés dans le liquide filtré et dont la séparation d'avec le fer ajouté offre quelques difficultés, il vaut mieux réduire l'or par l'acide oxalique. Cependant, comme la présence de grandes quantités d'acide chlorhydrique rend difficile la précipitation de l'or par l'acide oxalique, on élimine d'abord l'acide chlorhydrique en excès en évaporant de nouveau (il faut toutefois qu'en présence d'autres métaux il reste un peu d'acide chlorhydrique libre), on ajoute de l'acide oxalique en excès, on chauffe à l'ébullition et on laisse reposer pendant 24 heures au moins à une douce température; on détermine comme précédemment la quantité de l'or séparé. On abandonne pendant quelque temps à une douce chaleur le liquide filtré préalablement additionné d'un peu d'acide oxalique, afin de s'assurer si tout l'or a bien été précipité.

L'hydrate de chloral a été aussi proposé pour la précipitation de l'or; on ajoute à la solution une certaine quantité de ce corps et un excès d'hydroxyde de potas-

sium; on chauffe pendant quelques instants à l'ébullition et l'on filtre pour séparer l'or précipité.

d. Séparation de l'argent et de l'or par l'acide sulfurique. — L'argent peut être séparé de l'or par ébullition avec de l'acide sulfurique, quelles que soient les proportions de l'alliage des deux métaux; cependant cette méthode de séparation est peu convenable pour les recherches analytiques, parce que l'ébullition prolongée avec l'acide sulfurique (dans une capsule en platine) est une opération extrêmement ennuyeuse, qui peut facilement occasionner des pertes; en outre, le peu de solubilité du sulfate d'argent, qui, dès que l'on a affaire à des quantités un peu grandes, ne peut être que difficilement dissous en employant de grandes quantités d'eau, fait que la méthode ne mérite pas d'être particulièrement recommandée. C'est pour cela que la séparation par l'acide sulfurique n'est effectuée que dans des cas exceptionnels. On peut éviter l'ébullition avec l'acide sulfurique si, après avoir divisé (aplatis, coupé ou granulé) l'alliage, on le chauffe dans un grand creuset en porcelaine avec du bisulfate de potassium d'abord modérément (la masse écume assez fortement surtout au commencement) et ensuite jusqu'au rouge sombre. Si l'on traite la masse refroidie par l'eau bouillante, le sulfate d'argent formé se dissout, tandis que l'or pur reste sous forme pulvérulente. Lorsque la teneur en argent est considérable, il est convenable de fondre encore une fois l'or restant avec du bisulfate de potassium; dans tous les cas, il faut s'assurer de sa pureté en le dissolvant dans l'eau régale.

Séparation de l'or d'avec le platine, le palladium et l'iridium. — Les boutons d'or argentifères obtenus par la coupellation avec du plomb contiennent fréquemment de petites quantités de platine, ainsi que des métaux qui accompagnent ce dernier; généralement il est facile de reconnaître la présence de ces métaux à des points ou des taches noires parfaitement visibles à la loupe. Dans le départ par l'acide azotique, le palladium entre aussi en dissolution, et alors il n'offre par suite aucune difficulté; le platine se comporte de la même manière, lorsqu'il est en petite quantité, parce que ce métal, insoluble il est vrai dans l'acide azotique, s'y dissout cependant lorsqu'il est allié en petite quantité avec d'autres métaux. S'il y a de grandes quantités de platine, elles restent avec l'or. On dissout alors celui-ci dans l'eau régale, on ajoute à la solution du chlorure d'ammonium, on évapore à un petit volume (pas à sec, parce que l'or serait réduit), on étend avec de l'alcool à 80 pour 100, auquel on a ajouté un peu d'éther, et l'on filtre pour séparer le chlorure d'ammonium et de platine précipité. Après lavage à l'alcool et dessiccation du filtre, on brûle celui-ci (avec son contenu) dans un creuset en porcelaine (ou en platine), on calcine dans le creuset couvert d'abord faiblement, puis fortement, et après refroidissement on pèse le résidu de platine, dont on retranche la quantité de celle de l'or. On peut aussi de la dissolution de l'or et du platine dans l'eau régale, après expulsion de l'acide azotique par évaporation avec de l'acide chlorhydrique, précipiter l'or par une dissolution de protochlorure de fer, d'après la page 320, et déterminer sa quantité.

Si la quantité du *platine* doit être déterminée en même temps, la séparation de l'argent et de l'or par l'acide azotique n'est pas applicable; elle doit avoir lieu par l'eau régale (si la teneur en argent est faible) ou par l'acide sulfurique. Dans le premier cas, l'or et le platine entrent en dissolution; dans le second, les

deux métaux restent, et leur séparation est effectuée comme précédemment.

A Freiberg, l'argent des boutons d'or contenant du platine et de l'argent est d'abord séparé par ébullition avec de l'acide sulfurique concentré. Le résidu (or et platine) est calciné et pesé, puis coupellé avec trois parties d'argent et un peu de plomb et enfin traité par l'acide azotique, qui, outre l'argent, dissout aussi le platine.

L'iridium ne se dissout pas lors du traitement du bouton d'or par l'eau régale, et sa quantité peut par suite être facilement déterminée.

Marche systématique de l'analyse des minerais d'or les plus importants.

1. *Or natif*. — Il peut contenir de l'argent, de petites quantités de cuivre et de fer. On le dissout dans l'eau régale, et l'argent reste sous forme de chlorure; de la dissolution on précipite l'or par l'acide oxalique (page 520), le cuivre par l'hydrogène sulfuré (page 266) et le fer par l'hydroxyde d'ammonium, après expulsion de l'hydrogène sulfuré et oxydation (par chauffage avec de l'acide azotique ou un peu de chlorate de potassium). Si la teneur en argent est grande (au-dessus de 15 pour 100), il faut employer pour séparer l'argent et l'or l'une des autres méthodes mentionnées précédemment. Relativement à la recherche et au dosage du platine, de l'iridium et du palladium, voyez page 521.

2. *Minerais tellurés*. — Le minerai est décomposé par le chlore (page 271); l'or reste dans le tube à boule, et l'on s'assure de sa pureté en le dissolvant dans l'eau régale. Le tellure se trouve dans le récipient sous forme d'acide tellureux, si l'on n'a pas fait passer le courant de chlore pendant un temps trop long. De l'acide tellureux on sépare le tellure par l'acide sulfureux après une longue digestion à une température modérée. On rassemble le tellure sur un filtre desséché à 120° et pesé, on lave avec de l'eau chargée d'un peu d'acide sulfureux, on laisse sécher le filtre à l'air, puis on le dessèche pendant une demi-heure à 120° et on le pèse.

Produit. — **Or et alliages d'or** (voy. aussi : Matière première et fabrication). — L'or est facile à distinguer par ses propriétés physiques (couleur, densité, etc.) des autres métaux ou des alliages métalliques. Dans les cas douteux, surtout lorsqu'on a affaire à des objets dorés, on a recours à la pierre de touche; le trait laissé par l'objet sur celle-ci ne doit pas se dissoudre dans l'acide azotique. Pour distinguer l'or pur d'avec les alliages ressemblant à l'or, on a aussi proposé de déposer à la surface du métal une goutte de solution de chlorure d'or ou d'azotate d'argent; l'or pur n'est pas altéré par ces réactifs, qui produisent sur les alliages des taches noires par suite de la séparation d'or ou d'argent. On peut arriver au même but, d'après *Altmüller*, par un essai à l'aide du mercure ou de l'azotate de mercure. Si l'on frotte sur l'or une goutte de mercure métallique, il se produit par amalgamation une tache noire, tandis que, avec les alliages ne contenant pas d'or, aucun changement ne se manifeste. La solution d'azotate de mercure se comporte autrement; sur l'or (et sur ses alliages avec l'argent) elle ne donne lieu à aucun changement, mais sur les autres métaux elle produit une tache noire.

Si l'on veut s'assurer de la *pureté* de l'or, on le réduit en une lame très mince que l'on fait bouillir avec de l'acide azotique; cet acide ne doit rien dissoudre, si l'or est pur. On reconnaît la présence de l'argent en ajoutant à la dissolution de l'acide chlorhydrique celle du cuivre à la couleur de la solution, ou bien, si ce dernier métal est en petite quantité, en sursaturant la liqueur par l'hydroxyde d'ammonium. L'or pur se dissout dans l'eau régale sans résidu; un résidu blanc, soluble dans l'hydroxyde d'ammonium, est l'indice de la présence de chlorure d'argent; un résidu gris peut être dû à la présence d'iridium (qu'on ne peut reconnaître avec certitude qu'en employant de grandes quantités d'or). Le platine est précipité de la dissolution dans l'eau régale, sous forme de chlorure jaune de platine et d'ammonium (ou de potassium), par addition de chlorure d'ammonium (ou de potassium), évaporation à un petit volume et dilution avec de l'alcool concentré.

D'après ce qui vient d'être dit, il n'y a que peu à ajouter relativement au *dosage des métaux étrangers contenus dans l'or*. Après traitement de l'alliage par l'acide azotique (dans ce cas l'alliage ne doit pas contenir plus de 25 pour 100 d'or, voyez page 316), l'argent est précipité de la dissolution par l'acide chlorhydrique, le cuivre par l'hydrogène sulfuré. La séparation par l'eau régale (page 320) doit être particulièrement recommandée pour l'analyse de l'or pur ou des alliages riches en or (ne contenant pas plus de 15 pour 100 d'argent); l'argent reste sous forme de chlorure et est pesé sous cette forme. De la solution on précipite l'or par le sulfate de protoxyde de fer ou l'acide oxalique (page 320), et dans le liquide filtré on sépare le cuivre par l'hydrogène sulfuré. Toutefois, lorsqu'on réduit l'or par l'acide oxalique, il se précipite en même temps, d'après *Purgotti*, de l'oxalate de cuivre difficilement soluble dans les acides; on peut éviter cet inconvénient, en neutralisant avec précaution, après la précipitation, le liquide bouillant avec de l'hydroxyde de potassium et acidifiant de nouveau avec de petites quantités d'acide chlorhydrique; il se forme alors un sel double (oxalate de cuivre et de potassium) facilement soluble. Lorsqu'on a affaire à des alliages qui contiennent entre 15 et 75 d'argent, on les fond dans un creuset en porcelaine, d'après la page 319, avec trois fois leur poids de plomb et l'on traite la masse fondue par l'acide azotique bouillant, qui dissout l'argent et le plomb; de la dissolution on précipite l'argent sous forme de chlorure par l'acide chlorhydrique (ou mieux par une solution saturée de chlorure de plomb) et on le dose d'après la page 309.

7. PLATINE ¹.

Matière première : mine de platine. — Le *minerai de platine* ou la *mine de platine*, comme on l'appelle généralement, est du platine natif mélangé avec les métaux du polyxène, ou de l'or, du cuivre, du fer, du quartz et d'autres gangues, plus rarement avec du plomb et de l'argent.

Pour déterminer la teneur en platine du minerai, on en mélange 50 gr. avec 50 gr. de galène et 75 gr. de plomb granulé, on fond le mélange dans un creuset,

¹ D'après C. BALLING, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, traduit par L. Gautier, p. 476.

on ajoute environ 10 grammes de borax, on remue avec soin à l'aide d'un tuyau de pipe, et l'on fond jusqu'à ce que, en agitant, on ne remarque plus de grains de platine; maintenant, afin d'oxyder les métaux non nobles, on introduit par portions dans le creuset, en chauffant plus fortement, 50 gr. de litharge, et on s'arrête dès qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux. On laisse refroidir, on sépare la scorie du régule, dans lequel se sont rassemblés tous les métaux nobles, on nettoie le régule et à l'aide de la scie on en sépare le dixième inférieur, où s'est rassemblé l'*osmiure d'iridium*; la partie supérieure est cassante, on la pulvérise et on la pèse avec la sciure produite lors de la séparation de la partie inférieure; on prend ensuite un poids déterminé de la poudre, environ $\frac{1}{9}$ du tout, on couple deux fois successivement à haute température, parce que le bouton obtenu à la première coupellation contient toujours beaucoup de plomb et, même après la deuxième, il reste encore quelques centièmes de plomb avec le platine. Maintenant on couple la mousse de platine avec 5 à 6 fois son poids d'argent et le plomb nécessaire; l'augmentation de poids de l'argent ajouté fait connaître la teneur en platine, que l'on calcule ensuite pour la totalité de la poudre; ou bien, on affine le platine dans un four en chaux à la flamme du gaz oxy-hydrogène, d'après le procédé indiqué par *Deville et Debray* et employé en grand¹. L'argent peut être séparé du platine par ébullition avec de l'acide sulfurique. La partie inférieure du régule séparée à l'aide de la scie contient aussi du platine; pour trouver la quantité de ce métal, on la fait digérer avec 10 fois son poids d'acide azotique étendu de son volume d'eau; le plomb est ainsi dissous et éliminé; on lave bien le résidu, on le dessèche et on le pèse, et maintenant on enlève le platine pulvérulent en le dissolvant dans l'eau régale. On décante, on lave bien et l'on pèse le résidu d'*osmiure d'iridium*; la différence entre les deux pesées représente la quantité du platine. Du poids total on retranche 4 à 5 pour 100 pour les métaux du polyxène, qui se trouvent toujours dans le platine à peu près dans ces proportions (osmium, iridium, palladium et rhodium).

Détermination de la quantité du sable dans la mine de platine. — Dans un creuset de Hesse glacé de borax, on introduit 10 gr. d'argent granulé pur, puis 2 gr. du minerai et 10 gr. de borax; on met par-dessus un petit morceau de charbon de bois, on chauffe jusqu'à fusion complète en remuant, on laisse refroidir, on sépare le régule de la scorie et on le pèse. La différence entre le poids trouvé et 12 gr. représente les terres et les oxydes métalliques scorifiés par le borax; tous les métaux nobles se trouvent dans l'argent.

*Dosage du platine dans les résidus de la préparation de ce métal*². — On fond, en remuant constamment, 50 gr. de la substance à essayer avec 200 gr. de litharge et, suivant la teneur en *osmiure d'iridium*, 50 à 100 gr. de plomb; après le refroidissement, on sépare le régule de la scorie, on le nettoie bien avec de l'acide acétique chaud et une brosse, on élimine le plomb, le palladium et une partie du rhodium par dissolution au moyen d'acide azotique étendu, on lave bien le résidu, on le dessèche et on le pèse et l'on fait dissoudre le platine dans l'eau

¹ Voyez R. WAGNER et L. GAUTIER, *Nouveau Traité de chimie industrielle*, 2^e édition française, t. I, p. 203. Paris, 1878.

² *Wöhler*, *Mineralchemie*, 1861, p. 402.

régale; ce qui reste est de l'osmium d'iridium, qu'on lave bien, qu'on dessèche et qu'on pèse; la différence des deux pesées représente la teneur en platine.

Essai docimastique des alliages. — *Chaudet*¹ a fait connaître un procédé qui permet de déterminer approximativement les métaux composant l'alliage. On prend pour l'essai 0,5 gr. au plus de l'alliage et l'on élimine le cuivre présent par coupellation avec une quantité suffisante de plomb et à haute température; la différence entre le poids de la prise d'essai et celui du bouton obtenu correspond à la *teneur en cuivre*. On peut maintenant séparer d'avec l'or de petites quantités de platine par inquartations répétées avec de l'argent, mais s'il y a aussi de l'argent, on effectue la séparation de l'or et du platine d'avec l'argent avec l'acide sulfurique, par lequel le platine n'est pas dissous, seulement il faut qu'il y ait un certain rapport entre les quantités d'argent et l'alliage d'or et de platine. S'il n'y a pas d'or ou si la teneur en platine est au-dessous de $\frac{1}{10}$, la proportion de l'argent par rapport au platine doit être comme 2 : 1; si l'or domine et s'il y a autant d'or que de platine, la quantité de l'argent ne doit pas dépasser 1 fois $\frac{1}{4}$ le poids de l'alliage d'or et de platine, et s'il y a 10 fois plus de platine que d'or, on prend, pour une partie d'alliage d'or et de platine, 1 partie $\frac{1}{2}$ d'argent; au contraire, pour un alliage qui contient moins de $\frac{1}{10}$ d'or par rapport au platine, on prend pour 1 partie d'alliage d'or et de platine 2 parties d'argent. Lorsque la *teneur en argent* a été ainsi déterminée, on inquarte l'alliage d'or et de platine avec trois fois son poids d'argent et l'on élimine l'argent et le platine par ébullition avec de l'acide azotique; la pesée directe du résidu fait connaître la *teneur en or* et la différence entre le poids de la prise d'essai et celui de l'or et de l'argent représente la *teneur en platine*.

Dans le cas de la présence du cuivre, celui-ci est déterminé, comme il a été indiqué plus haut, par la perte que l'alliage éprouve lorsqu'on le couple avec à haute température avec 10 fois son poids de plomb, si dans 1000 parties il y a moins de 200 parties de platine et 200 de cuivre; mais si l'alliage renferme 500 parties et plus de cuivre et moins de 200 parties de platine, on prend pour la coupellation 14 à 16 fois le poids de plomb, et il faut aller jusqu'à 30 fois si la teneur en platine dépasse 200 parties, dans lequel cas on fait une seconde coupellation avec 4 parties de plomb.

Toutes les coupellations doivent être faites très chaudes; on pèse pour chacune de ces déterminations des quantités séparées, et l'on effectue des essais préliminaires, afin de déterminer l'argent d'inquartation. Dans ce but, on couple très chaud 0,5 gr. de l'alliage avec 1 gr. d'argent et la quantité nécessaire de plomb, on aplatit le bouton, on enroule la lamelle obtenue et l'on fait bouillir celle-ci deux fois pendant 10 minutes avec de l'acide sulfurique pur à 1,85 de densité, puis on lave le résidu d'abord avec de l'acide sulfurique, ensuite avec de l'acide sulfurique étendu et enfin avec de l'eau; on le calcine et on le pèse. La quantité de l'argent d'inquartation est ainsi déterminée. S'il n'y a pas d'argent, la perte à la coupellation fait connaître le cuivre qui peut se trouver dans l'alliage, et on détermine l'or en dissolvant le bouton de retour dans l'eau régale et précipitant la solution par le sulfate de protoxyde de fer (page 320); on trouve

¹ *Art de l'Essayeur.*

alors le platine par différence, s'il ne doit pas être dosé par précipitation avec le chlorure d'ammonium et l'alcool.

Essais par voie humide. — Les *minerais* sont traités de la manière suivante : On fait digérer dans de l'eau régale (préparée avec 3 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide azotique), jusqu'à décomposition complète, 5 à 10 gr. de minerai, on filtre la dissolution et l'on concentre le liquide filtré, on ajoute du chlorure d'ammonium et de l'alcool, et l'on décante pour séparer le précipité du chlorure d'ammonium et de platine et de chlorure d'ammonium et d'iridium, qu'on lave à l'eau froide, qu'on dessèche, qu'on calcine légèrement et qu'on pèse. Le métal, résidu de la calcination, est mis en digestion avec de l'eau régale à la température de 50°; le platine entre seul en dissolution; de cette solution on précipite maintenant du chlorure de platine et d'ammonium, que l'on traite comme il vient d'être dit. Mais les eaux de lavage renferment encore du chlorure d'ammonium et de platine et du chlorure d'ammonium et d'iridium; en évaporant ces eaux on obtient un résidu, qu'après calcination on traite comme le minerai. Si celui-ci contient de l'or, on évapore la solution à sec après addition de chlorure d'ammonium, on dissout le chlorure d'or avec de l'alcool, de cette dissolution on précipite l'or par le sulfate de protoxyde de fer, on filtre, on dessèche et l'on couple avec du plomb; on calcine ensuite le résidu du traitement par l'alcool, on redissout le platine dans l'eau régale, comme il a été dit précédemment, et l'on précipite par le chlorure d'ammonium.

*Séparation du platine d'après W. Schneider*¹. — On désagrège les minerais de platine avec de l'eau régale, on concentre fortement la dissolution, afin d'éliminer l'acide azotique, et l'on mélange avec une lessive de soude exempte de potasse, jusqu'à réaction fortement alcaline; on fait bouillir et l'on ajoute quelques gouttes d'alcool et d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le précipité produit par la soude (fer, cuivre et une partie des métaux du groupe platine) se redissolve, on fait encore bouillir, afin de détruire l'hypochlorite de soude qui a pris naissance, et, après avoir filtré la dissolution, si ce n'est nécessaire, on ne précipite que le platine sous forme de chlorure d'ammonium et de platine en ajoutant du sel ammoniac; le précipité ainsi obtenu donne après calcination une mousse de platine soluble sans résidu dans l'eau régale faible. Si l'on a employé trop peu de soude, le platine précipité n'est pas pur et il laisse, lorsqu'on le dissout, un résidu; si au contraire on ajoute trop de soude caustique et si l'on fait bouillir trop longtemps, il se forme un peu de protochlorure de platine, qui échappe à la précipitation par le chlorure d'ammonium.

Pour analyser les monnaies de platine, on les dissout dans l'eau régale, on filtre pour séparer le résidu contenant un peu de palladium, de rhodium et d'iridium, on fait bouillir le liquide filtré avec de la soude et de l'alcool et, après avoir redissous par l'acide chlorhydrique le précipité qui a pris naissance, on précipite le platine avec du chlorure de potassium. On lave le précipité avec une solution saturée de chlorure de potassium, on le dessèche, on le réduit dans un courant d'hydrogène, on élimine le chlorure de potassium par un lavage à l'eau

¹ Zeitschrift für analytische Chemie, t. VII, p. 262; Annalen der Chemie und Pharmacie, t. V, suppl., p. 261.

et l'on pèse le platine. La solution, débarrassée à peu près complètement du platine et mélangée avec encore un peu d'acide chlorhydrique, donne, lorsqu'on la traite avec du zinc chimiquement pur, une poudre métallique facile à laver, que l'on réunit au résidu obtenu lors de la dissolution de la monnaie. De ce résidu on enlève par l'acide azotique le cuivre et le palladium, et ensuite on dose comme plus haut les petites quantités de platine qu'il contient encore et que l'on ajoute à la quantité déjà trouvée.

*Dosage du platine dans les alliages avec l'or, l'argent et le palladium d'après Wittstein*¹. — On calcine d'abord légèrement l'alliage réduit en limaille, afin de détruire les matières organiques qui peuvent y être adhérentes, on l'introduit ensuite dans un ballon avec le double de son poids d'acide azotique à 1,55 de densité et on le laisse digérer, en ajoutant de temps en temps de petites quantités d'acide azotique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rouge brun; on étend la solution avec trois fois son volume d'eau, on filtre, dans le liquide filtré on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique, et après avoir lavé et desséché le chlorure d'argent on le réduit avec un poids égal de carbonate de sodium calciné. On concentre fortement le liquide filtré, duquel le chlorure d'argent a été séparé, et avec du chlorure d'ammonium on en précipite du chlorure de platine et d'ammonium, parce que un peu de platine est entré en dissolution avec l'argent; on filtre; on fait bouillir le liquide filtré, afin d'en expulser l'alcool, on y neutralise l'acide libre avec du carbonate de sodium et on le traite par le cyanure de mercure, qui donne un précipité de cyanure de palladium que l'on sépare par le filtre et qu'on calcine. Si ce dernier liquide filtré paraît encore jaune, c'est qu'il renferme encore du platine, et en y introduisant une lame de zinc, on précipite le platine à l'état métallique avec le mercure que contient encore la liqueur et aussi avec le cuivre et le plomb qui peuvent se trouver dans l'alliage; on élimine ces métaux en traitant la poudre noire par l'acide azotique étendu, et l'on calcine le résidu, qui est du platine. La portion de l'alliage qui ne s'est pas dissoute lors de la digestion avec l'acide azotique et qui est restée sur le filtre contient tout l'or et la majeure partie du platine. On fait digérer ce résidu, jusqu'à dissolution complète, avec six fois son poids d'eau régale (préparée avec 1 d'acide azotique à 1,55 de densité et 3 d'acide chlorhydrique à 1,15), on concentre fortement la solution, et on précipite d'abord le platine comme il a été dit plus haut, puis l'or par le sulfate de protoxyde de fer, après avoir expulsé l'alcool; dans le liquide filtré contenant encore du platine on précipite ce métal par le zinc comme précédemment, et on le purifie par digestion dans l'acide azotique.

8. ZINC ET CADMIUM.

Généralités. — L'essai technique des minerais de zinc a pour but principal la détermination de leur teneur en zinc; dans l'essai de la *calamine* on détermine en outre la teneur en éléments volatils (eau et acide carbonique), et dans celui de la *blende grillée* la quantité du soufre qu'elle contient encore.

¹ *Dingler's Journal*, t. CLXXIX, p. 299.

Les *essais par voie sèche*, qui imitent la fabrication du zinc, ne sont plus maintenant en usage, parce qu'ils donnent des résultats trop inexacts (le minerai pulvérisé était distillé avec du charbon et le zinc distillé recueilli et pesé; la blende était préalablement grillée). Ils ont été remplacés par les *méthodes volumétriques*; celles-ci donnent, il est vrai, des résultats rapides et suffisamment exacts pour la fabrication, mais elles offrent cependant de nombreuses imperfections, de sorte qu'il est à souhaiter que l'on découvre des méthodes meilleures. La principale difficulté qui, jusqu'à présent, s'oppose à un dosage du zinc en même temps rapide et exact, tient à ce qu'il est nécessaire de séparer préalablement par voie humide le zinc des métaux qui l'accompagnent, du fer principalement. Dès qu'il s'agit d'avoir des résultats exacts, comme cela est nécessaire lors de l'achat de grandes quantités de minerai, ou lorsqu'il s'élève des différends entre le vendeur et l'acheteur, on est toujours obligé d'avoir recours à l'analyse pondérale. L'*électrolyse*, employée avec tant de succès pour la séparation du cuivre, du nickel et du cobalt, a été également essayée dans ces derniers temps pour séparer le zinc en solution ammoniacale en vue de son dosage, et les efforts dirigés dans ce sens semblent devoir donner des résultats satisfaisants. Le *cadmium* est toujours dosé par la méthode pondérale.

Matière première et fabrication.

Dosage des éléments volatils dans la calamine. — Une portion du minerai (environ 1 gr.) est calcinée fortement dans un creuset en porcelaine et le résidu est pesé.

Détermination de la teneur en soufre dans les blendes grillées. — On suit pour cela la méthode déjà décrite précédemment; de la solution de la substance dans l'eau régale on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Relativement au dosage volumétrique de l'acide sulfurique à l'aide du chlorure de baryum, voyez page 291. Cependant on se contente généralement de s'assurer par un simple essai qualitatif si le grillage est complet. On observe, par exemple, l'action que la blende grillée, chauffée avec de l'acide chlorhydrique, exerce sur du papier de plomb humide, ou bien on répand un peu de la poudre sur du chlorate de potassium en fusion, et alors, si le grillage n'a pas été poussé jusqu'au bout, il se produit un éclair plus ou moins vif.

Détermination de la teneur en zinc dans les minerais.

1. DÉSAGRÉGATION DU MINERAI ET SÉPARATION DU ZINC D'AVEC LES MÉTAUX QUI L'ACCOMPAGNENT.

a. Première méthode. — Le minerai (de 0,5 gr. à 2 gr. suivant la teneur), réduit en poudre fine, est dissous dans une capsule en porcelaine profonde recouverte avec une plaque de verre dans de l'acide chlorhydrique modérément étendu (avec les blendes on ajoute un peu de chlorate de potassium, afin d'oxyder le fer). Si l'on a affaire à des minerais siliceux, il faut d'abord chauffer pendant

longtemps à l'ébullition, en agitant constamment le liquide. On évapore ensuite la solution au bain-marie jusqu'à siccité, afin de séparer la silice, puis on humecte uniformément la masse sèche avec de l'acide chlorhydrique, et après une demi-heure de contact on chauffe à l'ébullition avec de l'eau. Après avoir séparé par filtration la silice de la dissolution qui contient le zinc et les autres métaux, on en précipite le fer et l'aluminium. Dans ce but, on neutralise la liqueur avec du carbonate de sodium et on la fait bouillir avec de l'acétate de sodium (page 278), ou bien on sursature avec de l'hydroxyde d'ammonium additionné d'un peu de carbonate d'ammonium, afin de faciliter la dissolution du zinc, et on laisse digérer pendant une demi-heure; dans ce dernier cas, il faut laver le précipité pendant longtemps d'abord avec de l'eau ammoniacale froide et ensuite avec de l'eau bouillante. La séparation à l'aide de l'hydroxyde d'ammonium est plus simple et est ordinairement employée, mais elle est moins exacte, parce que l'hydroxyde de fer précipité retient une certaine quantité d'hydroxyde de zinc. L'erreur est d'autant plus grande que le minerai renferme plus de fer. Dans les essais techniques, si la teneur en fer n'est pas grande, l'erreur mentionnée est généralement négligée; elle est cependant amoindrie, lorsque le minerai est riche en fer, parce qu'on dissout encore une fois dans l'acide chlorhydrique l'hydroxyde de fer (et l'hydroxyde d'aluminium) précipité, puis qu'on sursature cette dissolution par l'hydroxyde et le carbonate d'ammonium et qu'on ajoute à la solution principale le liquide filtré provenant de la séparation du précipité ainsi obtenu, opération que, suivant les circonstances, on répète encore une fois avec le précipité. On peut éviter la filtration de l'hydroxyde de fer en étendant le liquide à un volume déterminé (environ 500 C. C.), laissant le précipité se déposer et prenant pour l'expérience, à l'aide d'une pipette, 200 C. C. ou filtrant un pareil volume. Comme dans ce cas on ne tient pas compte du volume du précipité, il en résulte une autre erreur, qui cependant n'a pas d'importance et qui d'ailleurs est neutralisée par celle qui provient du zinc contenu dans le précipité.

Comme la séparation de petites quantités de fer d'avec de grandes quantités de zinc par le carbonate et l'acétate de sodium offre toujours des difficultés et oblige à dissoudre et à précipiter de nouveau le précipité, on donnera toujours, en présence de petites quantités de fer, la préférence à la méthode par l'ammoniaque; d'autant plus qu'en répétant la dissolution du précipité et le précipitant à nouveau, l'erreur devient très petite. Avec une teneur en fer élevée, et si le zinc doit être dosé par la méthode pondérale, le procédé par le carbonate et l'acétate de sodium conduit cependant toujours à des résultats plus exacts, bien qu'aussi dans ce cas, surtout en présence de grandes quantités de fer, il semble nécessaire de répéter l'opération. Le liquide filtré obtenu au moyen de la méthode par l'ammoniaque peut être immédiatement employé pour le dosage volumétrique du zinc; dans l'autre cas, on le sursature par l'hydroxyde et le carbonate d'ammonium.

Relativement à une autre méthode de séparation du fer et du zinc à l'aide de l'acide oxalique, voyez page 536.

Si, comme cela se présente fréquemment, les minerais renferment du plomb, du cadmium, du cuivre et de l'arsenic, on élimine préalablement le plomb par l'acide sulfurique (page 286), les autres métaux par l'hydrogène sulfuré; l'oxy-

dation du fer à l'aide du chlorate de potassium n'est alors effectuée qu'après la dernière précipitation et l'expulsion de l'hydrogène sulfuré en excès. Lors de la séparation du fer par l'hydroxyde d'ammonium, il se précipite en même temps que ce métal de petites quantités de manganèse; en présence de grandes quantités de ce dernier, il en reste dans le liquide la majeure partie, qu'il faut séparer avant le titrage; la méthode la plus simple pour opérer cette séparation consiste à ajouter une solution de phosphate de sodium, qui précipite le manganèse sous forme de phosphate difficilement soluble. Si le fer a été séparé du zinc par le carbonate et l'acétate de sodium, on précipite le manganèse sous forme de peroxyde, en ajoutant au liquide filtré quelques gouttes de brome et le chauffant à 40 ou 50°.

b. Deuxième méthode. — Voici une autre méthode de désagrégation, quelquefois employée, mais moins bonne que la précédente : Dans un ballon on fait bouillir avec de l'acide azotique jusqu'à dissolution ou décomposition complète 0,5 gr. à 1 gr. du minerai réduit en poudre fine (calamine). On verse le liquide dans une capsule en porcelaine et on l'évapore à sec, puis on chauffe plus fortement le résidu au bain de sable jusqu'à décomposition des sels de fer et de manganèse. On fait ensuite bouillir la masse avec de l'acide acétique, qui ne dissout que le zinc, tandis que le fer et le manganèse restent, du moins en majeure partie. Mais une plus petite quantité du zinc reste également non dissoute, de sorte que l'avantage que cette méthode procure, relativement à la commodité de la séparation du fer et du manganèse, est obtenu aux dépens de l'exactitude. La solution de zinc est sursaturée par l'hydroxyde d'ammonium; si alors il se sépare encore une petite quantité d'hydroxyde de fer, on filtre et on étend le liquide à 500 C. C. et on en filtre 200 C. C., ou on en mesure ce même volume avec une pipette, lorsque le précipité s'est déposé.

Pour le dosage du zinc par la méthode pondérale, Hampe⁴ recommande la méthode de désagrégation suivante : On fait bouillir dans un ballon avec de l'acide azotique environ 1 gr. du minerai réduit en poudre fine et desséché à 100°. Lorsque la dissolution a été fortement évaporée, on la mélange avec 50 C. C. d'acide azotique et environ 200 C. C. d'eau et, sans filtrer, on la sature par l'hydrogène sulfuré (pour les minerais qui ne contiennent pas de métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré, il est évident que le traitement par ce réactif devient inutile). Le précipité, séparé par filtration et lavé, est de nouveau traité sur le filtre avec de l'acide azotique modérément étendu; ayant placé un ballon sous l'entonnoir, on perce le filtre et à l'aide de la fiole à jet on fait tomber dans le ballon tout le résidu insoluble et on lave le filtre; on concentre fortement le liquide par évaporation et après addition de 50 C. C. d'acide azotique et de 200 C. C. d'eau, on le sature par l'hydrogène sulfuré. On réunit le liquide filtré avec la solution principale, qu'on évapore presque à sec, qu'on sursature par l'hydroxyde d'ammonium et qu'on filtre. Après lavage, on redissout le précipité dans l'acide azotique et l'on sursature la dissolution par l'hydroxyde d'ammonium, opération qu'on répète plusieurs fois; les liquides filtrés sont réunis avec la première solution ammoniacale. Pour les raisons qui seront données ultérieu-

⁴ Zeitschrift für das preuss. Berg- Hütten- und Salinenwesen, t. XXV, p. 525.

rement (page 557), on évite dans toutes les opérations l'emploi de l'acide chlorhydrique.

2. DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU ZINC.

Généralités. — Les méthodes employées pour le dosage volumétrique du zinc reposent sur les principes suivants : *a. Méthode de Schaffner.* La teneur en zinc est déterminée en solution ammoniacale par addition d'une solution titrée de sulfure de sodium jusqu'à précipitation complète du zinc. *b. Méthode de Renard et Galetti* (modifiée plus tard par *Fahlberg*). Le zinc est complètement précipité en solution chlorhydrique par une solution titrée de ferrocyanure de potassium. *c. Méthode de Schwarz.* Le zinc est précipité en solution ammoniacale par le sulfure de sodium ; le sulfure de zinc précipité et lavé est mis en digestion avec une solution de perchlorure de fer, et il se forme du protochlorure de fer, d'après l'équation suivante : $ZnS + Fe^2Cl^6 = ZnCl^2 + S + 2FeCl^3$; la quantité de ce dernier est déterminée avec une solution de caméléon. Parmi ces méthodes, la première est la plus répandue dans les usines à zinc. Avec un peu d'exercice et en observant toutes les précautions nécessaires, elle donne des résultats tout à fait suffisants pour le contrôle de la fabrication, mais elle présente certains inconvénients : la réaction finale est peu caractéristique et peu sensible, et la solution de sulfure de sodium qui sert comme liqueur titrée est si facilement décomposable, que son titre doit être déterminé chaque jour à nouveau. Dans la deuxième méthode, au contraire, on emploie une liqueur titrée très stable et la réaction finale est très nette, mais celle-ci doit être déterminée par un essai effectué en dehors du liquide analysé. Cette méthode offre en outre sur celle de *Schaffner* cet avantage, que la présence du manganèse n'est pas nuisible, parce que ce métal n'est pas précipité en solution acide par le ferrocyanure de potassium. La méthode de *Schwarz* mérite moins d'être recommandée, bien que la réaction indiquant la fin de l'opération soit belle et en même temps très nette. Abstraction faite de ce que le zinc n'est déterminé que par voie indirecte, et d'une manière assez compliquée, le lavage du sulfure de zinc, qui doit être fait avec beaucoup de soin, est une opération extrêmement longue et ennuyeuse, parce que le précipité bouche facilement les pores du filtre et empêche le liquide de traverser ce dernier. En outre, la décomposition du sulfure de zinc par le perchlorure de fer n'est complète qu'en présence d'acide chlorhydrique, ce qui entraîne facilement des pertes. Enfin le dosage du fer en solution chlorhydrique à l'aide du caméléon laisse beaucoup à désirer ; ce dernier inconvénient pourrait peut-être être évité en employant à la place du perchlorure de fer une solution de sulfate de peroxyde de fer.

a. Dosage du zinc par le sulfure de sodium, méthode de Schaffner.

Préparation de la liqueur titrée. — On dissout dans l'eau du sulfhydrate de sodium cristallisé du commerce ou bien on sature par l'hydrogène sulfuré une solution d'hydroxyde de sodium et, afin de combiner l'hydrogène sulfuré en excès, on ajoute un peu d'hydroxyde de sodium.

Le liquide ne doit pas sentir l'hydrogène sulfuré ; un excès d'hydroxyde de sodium n'est pas nuisible, mais est inutile. La concentration de la solution doit

être telle que 1 C. C. corresponde à environ 0,008 — 0,009 gr. de zinc. Pour obtenir cette concentration, on prépare d'abord une solution très concentrée, dont on détermine la valeur chimique par rapport au zinc en procédant comme il sera dit ultérieurement, et ensuite on l'étend avec une quantité d'eau facile à trouver par le calcul. A cause de la grande altérabilité du liquide, il est nécessaire d'en déterminer le titre chaque jour.

Pour reconnaître le moment où le zinc est complètement précipité, on se sert d'hydroxyde de fer fraîchement précipité, qui n'est noirci par le sulfure de sodium qu'après la précipitation du zinc, ou bien on prélève de temps en temps des échantillons du liquide et l'on essaie s'ils renferment du sulfure de sodium en excès; dans ce but, on se sert de papiers imprégnés de solutions de sels métalliques convenablement choisis, sur lesquels on produit une tache noire avec une goutte de la solution, si celle-ci renferme du sulfure de sodium en excès. La première méthode a l'avantage de permettre de reconnaître la fin de la réaction dans le liquide même; la réaction est cependant moins nette et l'on n'obtient des résultats satisfaisants qu'avec une habitude suffisante et en observant attentivement toutes les précautions nécessaires. Avec les essais à la touche, la fin de la réaction se reconnaît assez nettement, mais elle exige beaucoup de temps, si la teneur en zinc n'est pas déjà connue approximativement.

Pratique de l'essai. — Pour préparer l'hydroxyde de fer dont on se sert pour reconnaître la précipitation du zinc, on mélange dans un creuset de porcelaine quelques gouttes d'une solution de perchlorure de fer (obtenue en dissolvant 3 gr. de fer dans l'eau régale et étendant la solution à 100 C. C.) avec 1 ou 2 C. C. d'hydroxyde d'ammonium concentré et à l'aide de la fiole à jet, on fait tomber le précipité dans la solution ammoniacale de zinc. On obtient de cette manière dans le liquide des flocons cohérents d'hydroxyde de fer, qui ne sont pas désagrégés, même lorsqu'on agite fortement la liqueur. A l'aide d'une burette, on fait couler la solution du sulfure de sodium d'abord rapidement et ensuite plus lentement, à mesure qu'on approche de la fin de la réaction, jusqu'à ce que les flacons d'hydroxyde de fer commencent à brunir sur les bords, ce qui indique que la réaction est terminée. Pendant que l'on verse la solution de sulfure de sodium, il faut agiter continuellement le liquide essayé, parce que la coloration des flocons produite par sursaturation de portions isolées du liquide pourrait donner lieu à des erreurs. Il est vrai qu'en continuant à ajouter de la solution de sulfure de sodium l'hydroxyde de fer serait complètement bruni; cependant il est plus convenable de considérer le commencement du brunissement comme la fin de la réaction que d'en attendre la fin. Dans tous les cas, il faut toujours, lors de la fixation du titre et lors de l'essai, observer la même nuance de brun, que l'on considère alors comme normale pour la terminaison de la réaction.

Dès que tout le zinc est précipité, le brunissement de l'hydroxyde de fer n'apparaît pas immédiatement après l'addition de la première goutte de sulfure de sodium; il faut toujours ajouter de ce dernier une quantité plus ou moins grande pour obtenir cette réaction; la quantité nécessaire pour arriver à ce résultat dépend de la quantité du liquide dans lequel est disséminé l'hydroxyde de fer, et elle doit être prise en considération lors du calcul du résultat de l'essai. C'est pour cela que les liquides ammoniacaux sont toujours étendus au même

volume (200 C. C. pour 0,5 gr. de zinc) lors de la fixation du titre et lors des essais, tandis que par une expérience particulière on détermine la quantité de sulfure de sodium qui est nécessaire pour agir sur l'hydroxyde de fer disséminé dans cette quantité d'eau (à laquelle on ajoute encore un nombre de centimètres cubes d'eau égal à la moyenne des centimètres cubes de solution de sulfure de sodium employée dans les expériences). Cette quantité, qui peut s'élever à 1 C. C. ou 1,5 C. C., est portée en déduction.

Pour déterminer exactement la valeur chimique de la solution de sulfure de sodium, on dissout 10 gr. de zinc pur dans de l'acide sulfurique étendu ; de cette dissolution, étendue à un volume déterminé (1 litre), on prend à l'aide d'une pipette une quantité telle que la teneur en zinc se rapproche de la teneur approximative de l'essai, on sursature par l'hydroxyde et le carbonate d'ammonium, et l'on titre avec le sulfure de sodium en ayant soin d'opérer exactement dans les conditions de l'essai (voyez plus haut). A la place de la solution de zinc dans l'acide sulfurique, on peut aussi employer dans le même but une dissolution de sulfate de zinc et de potassium, sel qui cristallise bien et est facile à préparer.

Afin d'éviter les inconvénients que présente l'emploi des vases calibrés, *Tobler*¹ a construit un appareil, à l'aide duquel la mensuration des liquides devient une opération facile et sûre.

Pour reconnaître la réaction finale, on a aussi utilisé l'hydroxyde de fer d'une autre manière. On humecte d'abord du papier à filtrer avec une solution de perchlorure de fer et on la passe ensuite dans de l'hydroxyde d'ammonium ; on obtient de cette façon un papier coloré en brun recouvert d'une couche d'hydroxyde de fer, que l'on maintient au fond du liquide à titrer à l'aide d'un fil de platine. Cependant cette méthode est moins convenable que celle précédemment décrite, parce que le papier à l'hydroxyde de fer n'a pas la sensibilité des flocons flottants dans le liquide.

On a déjà dit que fréquemment on préfère constater la fin de l'analyse par des essais à la touche, effectués en dehors du liquide. Les papiers réactifs suivants conviennent spécialement pour cet usage : papier à lettres enduit d'azotate de bismuth basique ; papier à filtrer imprégné d'une dissolution de protochlorure de cobalt (0,55 gr. pour 100 d'eau) ; papier à filtrer humecté avec une solution d'acétate de plomb et passé ensuite dans une solution de carbonate d'ammonium. Cependant, comme ces papiers réactifs peuvent aussi être noircis par le sulfure de zinc disséminé dans le liquide, la manière la plus convenable d'effectuer l'essai à la touche est la suivante : Sur le papier réactif on pose du papier à filtrer un peu humide et par-dessus ce dernier on dépose, en appuyant légèrement la baguette, une goutte de la solution à essayer. Si celle-ci renferme du sulfure de sodium, si par conséquent le zinc est précipité, on voit, en soulevant avec précaution le papier, une tache brunâtre sur le point humecté du papier réactif. *Mohr* recommande comme réactif sensible un mélange de dissolutions d'acétate neutre de plomb, de tartrate de sodium et d'hydroxyde de sodium ; ce mélange est contenu dans un flacon au bouchon duquel est fixé un tube de verre étiré en pointe, fermé à son extrémité inférieure et plongeant

¹ Berg-und Hüttenmännische Zeitung, 1876, p. 304.

dans le liquide. Si, à l'aide de ce tube, on dépose une goutte de réactif sur du papier à filtrer et si l'on fait ensuite tomber à côté une goutte du liquide soumis à l'essai, on voit apparaître sur les points où les deux liquides viennent à se rencontrer, un arc noir, dès que la précipitation du zinc est terminée; la couleur de cet arc est plus foncée lorsqu'on dépose d'abord sur le papier la solution de plomb et ensuite la solution de zinc que lorsqu'on opère en sens inverse.

Si, lorsqu'on se sert de l'essai à la touche, la teneur en zinc n'est pas déjà approximativement connue, la manière la plus rapide et la plus sûre d'arriver au but consiste à étendre la solution de zinc à un volume déterminé (environ 500 C. C.) et à effectuer ensuite l'essai avec deux échantillons de chacun 200 C. C.; dans l'un on détermine, en versant toujours des centimètres cubes entiers de solution de sulfure de sodium, la quantité approximative (à un centimètre cube près) de la liqueur titrée nécessaire pour la précipitation, de sorte que, lors du deuxième essai, on peut reconnaître d'une manière sûre la fin de la réaction à l'aide d'un petit nombre d'expériences.

Consultez, relativement à la *méthode de Schaffner* : *Künzel*, Journal für prakt. Chemie, t. LXXXVIII, p. 486; *Deus*, Zeitschrift für anal. Chemie, t. IX, p. 465; *Schott*, *ibid.*, t. X, p. 207; *Hampe*, Zeitschrift für das preussische Berg- Hütten- und Salinenwesen, t. XXV, p. 255; *M. A. Henninger*, Bulletin de la Société chimique, t. XVII, p. 112; *Laur*, Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1876, p. 148; *Fr. A. Thum*, *ibid.*, 1876, p. 225; *Tobler*, *ibid.*, p. 304; *Braunlechner*, Oesterreichische Zeitschrift, t. XXVII, p. 445; *Fr. Mohr*, Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées, 2^e édit. française, p. 451; *Balling*, Manuel de l'art de l'essayeur, p. 462.

b. Dosage du zinc avec le ferrocyanure de potassium ¹. — On donne à la solution de ferrocyanure de potassium une concentration telle que 100 C. C. précipitent 1,05 gr. de zinc, de sorte qu'en prenant pour l'essai 1,05 gr. de substance chaque centimètre cube employé indique 1 pour 100 de zinc. La solution ammoniacale de zinc est rendue faiblement acide avec de l'acide chlorhydrique; à l'aide d'une burette on fait couler la solution de ferrocyanure de potassium, jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur essayée, mise en contact sur une plaque de porcelaine avec plusieurs gouttes d'une solution étendue d'uranium, produise une coloration brune intense. Cette méthode est employée depuis longtemps à Oker pour les essais de contrôle de la fabrication. Voyez pour plus de détails : *Balling*, Manuel de l'art de l'essayeur, page 466.

c. Méthode de Schwarz. — La solution ammoniacale de zinc est mélangée avec du sulfure de sodium en léger excès, et il se précipite du sulfure de zinc, qu'on sépare par filtration et qu'on lave avec beaucoup de soin. Le filtre avec le sulfure de zinc qu'il renferme est introduit dans un flacon contenant une solution concentrée de perchlorure de fer acidifiée avec de l'acide chlorhydrique (une solution de sulfate de peroxyde de fer acidifiée avec de l'acide sulfurique serait peut-être préférable), et on bouche rapidement le flacon. Après une digestion prolongée pendant quelque temps, le sulfure de zinc s'est dissous en donnant lieu à

¹ *Galetti*, Zeitschrift für anal. Chemie, t. IV, p. 231, t. VIII, p. 155 et t. XIV, p. 189; *Renard*, *Dingl. pol. Journal*, t. CXC, p. 229; *Fahlberg*, Zeitschrift für anal. Chemie, t. XIII, p. 379.

un dépôt de soufre et à la formation de protochlorure de fer, que maintenant on dose à l'aide d'une solution de caméléon.

Une autre méthode de dosage volumétrique du zinc repose sur la propriété que possède le ferricyanure de potassium d'être réduit, en présence de solutions de zinc, par l'iodure de potassium en ferrocyanure de potassium, avec séparation d'une quantité d'iode correspondant à la teneur en zinc et que l'on détermine par la méthode déjà décrite¹.

3. DOSAGE DU ZINC PAR LA MÉTHODE PONDÉRALE.

Pour le dosage du zinc par la méthode pondérale, ce métal peut être précipité de ses dissolutions par le carbonate de sodium sous forme de carbonate basique ou en solution acétique par l'hydrogène sulfuré sous forme de sulfure (la précipitation en solution ammoniacale par l'hydrosulfure d'ammonium est moins convenable). Le carbonate de zinc est transformé par calcination en oxyde de zinc, le sulfure de zinc est calciné dans un courant d'hydrogène. La première méthode doit être préférée, lorsque le fer a été précipité par le carbonate et l'acétate de sodium et que la solution ne contient pas d'autres oxydes précipitables par le carbonate de sodium; la seconde méthode convient lorsque le zinc est en solution ammoniacale. *Classen* a proposé récemment de précipiter le zinc sous forme d'oxalate, procédé qui permet de séparer en même temps le zinc d'avec le fer.

a. Dosage du zinc sous forme d'oxyde. — A la solution modérément étendue (de laquelle le fer a été précipité par le carbonate et l'acétate de sodium) on ajoute une solution de carbonate de sodium, de façon à précipiter tout le zinc (il faut éviter un grand excès du réactif), et l'on chauffe le liquide pendant quelques instants à l'ébullition. Aussitôt que le précipité s'est déposé, on verse le liquide clair sur un filtre, puis on y fait tomber le précipité, qu'on lave avec soin à l'eau bouillante. Au liquide filtré on ajoute un peu d'hydrosulfure d'ammonium; si ce dernier produit encore un léger précipité, comme il arrive quelquefois lorsqu'on emploie un trop grand excès de carbonate de sodium, on le rassemble sur un petit filtre d'après *c* (voyez plus loin) ou bien on le redissout en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique, et de la dissolution ainsi obtenue on précipite le zinc par le carbonate de sodium. On détache aussi complètement que possible du filtre le carbonate de zinc séché à l'air et on le fait tomber dans un creuset de porcelaine pesé, puis on humecte le filtre avec une solution d'azotate d'ammonium et on le dessèche et l'incinère sur le couvercle du creuset. Après avoir ajouté la cendre au précipité contenu dans le creuset, on couvre ce dernier et l'on chauffe au rouge de façon à transformer le carbonate de zinc en oxyde, que l'on pèse. Le filtre doit être débarrassé autant que possible de l'oxyde de zinc et complètement incinéré, parce que, sans cela, il peut se produire des pertes, à cause de la facilité avec laquelle le zinc est réduit et volatilisé. Il vaut mieux, bien que cela soit plus compliqué, détacher autant que possible le précipité du filtre, le déposer sur une

¹ Voyez *Mohr*, *Diagl. pol. Journal*, t. CXLVIII, p. 118, et *BALLIN*, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, p. 468.

feuille de papier glacé, dissoudre dans l'acide azotique ce qui adhère encore au filtre, évaporer la dissolution obtenue dans un creuset de porcelaine pesé, calciner le résidu et ensuite l'ajouter à la masse principale du précipité. Si l'on arrose l'oxyde de zinc calciné et pesé avec de l'eau bouillante, celle-ci ne doit pas avoir de réaction alcaline ; s'il n'en est pas ainsi, le carbonate de zinc n'a pas été suffisamment lavé et il faut, après lavage complet, calciner encore et séparer l'oxyde de zinc.

Si la solution contient des sels ammoniacaux, il faut continuer l'ébullition avec le carbonate de sodium, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'odeur ammoniacale. Comme cette opération, notamment lorsqu'on emploie de grandes quantités de sels ammoniacaux, est un peu longue et entraîne facilement des pertes, il semble plus convenable de conseiller, dans la plupart des cas de ce genre, de précipiter le zinc sous forme de sulfure d'après *c*.

b. Précipitation du zinc sous forme d'oxalate, d'après Classen¹. — A la solution, contenue dans une capsule en porcelaine et concentrée par évaporation, et ne renfermant pas d'acide libre, on ajoute d'une solution d'oxalate de potassium (1 : 5) une quantité telle que le précipité qui se forme d'abord se redissolve, puis on verse en agitant un excès d'acide acétique concentré (à 80 pour 100). Au lieu d'acide acétique, on peut aussi employer un mélange à volumes égaux d'acide acétique (à 80 pour 100), d'alcool (à 95 pour 100) et d'eau. Le liquide est chauffé pendant quelque temps au bain-marie à 50 ou 60°. L'oxalate de zinc est lavé sur le filtre avec le mélange précédent ou avec un mélange de 2 volumes d'acide acétique concentré (à 80 pour 100) et de 1 volume d'eau. Par calcination, on transforme l'oxalate de zinc en oxyde, que l'on pèse.

c. Dosage du zinc sous forme de sulfure. — A la solution de zinc on ajoute avec précaution une solution de carbonate de sodium, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité persistant, on redissout ce dernier en ajoutant une goutte d'acide chlorhydrique, on fait passer pendant quelques instants un courant d'hydrogène sulfuré, on ajoute un peu d'acétate de sodium et maintenant on termine la précipitation par l'hydrogène sulfuré. On laisse le précipité se déposer complètement, on le sépare par le filtre et on le lave avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, à laquelle on a ajouté un peu d'acétate de sodium. De la solution ammoniacale on peut aussi précipiter le zinc avec de l'hydrosulfure d'ammonium fraîchement préparé. On couvre le vase avec une plaque de verre et on laisse le sulfure de zinc se déposer à une température moyenne ; on verse ensuite le liquide clair sur un grand filtre, dont la teneur en cendre est connue, puis dans le gobelet de verre on lave plusieurs fois le précipité par décantation avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et enfin on fait tomber le précipité sur le filtre, sur lequel on le lave encore avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, en évitant autant que possible le contact de l'air (voyez page 267 les précautions indiquées pour la filtration du sulfure de cuivre). La filtration et le lavage du sulfure de zinc sont toujours ennuyeux, parce que ce dernier bouche facilement les pores du papier et la filtration est extrêmement longue. Si le liquide filtré ne contient plus de sub-

¹ Ber. der deutschen chemischen Gesellschaft, t. X, p. 1315 et 1316; *Frésenius*, Zeitschr. für anal. Chemie, t. XVIII, p. 190.

stances fixes, un lavage prolongé n'est pas nécessaire; si même le liquide renferme des sels alcalins, il est préférable de ne pas prolonger le lavage pendant longtemps; on dissout ensuite le précipité dans l'acide chlorhydrique et, après expulsion de l'hydrogène sulfuré de la dissolution, on en précipite le zinc d'après *a*. Le sulfure de zinc précipité par l'hydrogène sulfuré offre l'inconvénient mentionné plus haut à un degré moindre que celui obtenu par précipitation avec le sulfure d'ammonium; pour cette raison, on donnera dans la plupart des cas la préférence à la précipitation par l'hydrogène sulfuré, d'autant plus que de cette manière on sépare en même temps le manganèse (ainsi que le nickel et le cobalt, qui peuvent être présents).

Si le sulfure de zinc doit être pesé tel quel, on le détache du filtre après dessiccation de ce dernier, on le fait tomber sur une feuille de papier glacé et l'on incinère le filtre dans un creuset en porcelaine sans couverture préalablement pesé. On ajoute ensuite le sulfure de zinc dans le creuset et on le calcine faiblement avec un peu de soufre au milieu d'un courant d'hydrogène pur que l'on fait arriver par un tube traversant le couvercle du creuset (fig. 78, page 192); on ne chauffe d'abord que modérément, afin d'expulser les sels ammoniacaux contenus dans le précipité, on élève ensuite la température, sans cependant porter le creuset au rouge intense. On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène et l'on pèse le sulfure de zinc. Afin d'être plus sûr du résultat, il est nécessaire de répéter encore une fois la calcination avec le soufre dans le courant d'hydrogène et d'effectuer ensuite une nouvelle pesée.

Lorsqu'on chauffe le sulfure de zinc, si celui-ci renferme des sels ammoniacaux, il peut se volatiliser un peu de chlorure de zinc. Afin d'éviter cette perte ainsi que les désagréments qu'entraîne le lavage du sulfure de zinc, *Hampe*, de Clausthal, emploie pour dissoudre les minerais zincifères, ainsi que pendant toute l'analyse, de l'acide azotique au lieu d'acide chlorhydrique; en procédant ainsi on a aussi l'avantage de séparer une petite quantité de manganèse en même temps que le fer (page 350). Il dose ensuite le zinc de la manière suivante: La solution ammoniacale de zinc est acidifiée avec de l'acide acétique, puis étendue à 2 litres au moins et saturée par l'hydrogène sulfuré. On abandonne à lui-même pendant 12 à 24 heures le liquide avec le précipité, puis on verse avec précaution sur un filtre d'abord le liquide clair et ensuite le sulfure de zinc. A cause de la grande dilution du liquide, l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, additionnée d'un peu d'acétate d'ammonium, que l'on emploie pour laver le vase, est tout à fait suffisante pour le lavage du précipité. Afin de savoir si la précipitation du zinc a été complète, on sursature par l'hydroxyde d'ammonium le liquide chargé d'hydrogène sulfuré provenant de la filtration du sulfure de zinc et on l'abandonne à lui-même pendant longtemps.

[Au lieu de peser le sulfure de zinc, *Balling*¹ le fait digérer avec un volume mesuré de solution normale d'azotate d'argent, il filtre pour séparer le sulfure d'argent formé et, dans le liquide filtré refroidi, il titre l'argent employé en excès. En retranchant l'excès d'argent ainsi trouvé de la quantité totale ajoutée, on connaît le poids de l'argent qui a servi à la décomposition du sulfure de zinc,

¹ *Wagner*, Jahresbericht der chem. Technologie, 1881, p. 370.

et ce poids, multiplié par 0,30185, donne la quantité du zinc contenu dans le sulfure.]

d. Dosage du zinc par électrolyse. — Le zinc n'est pas précipité par le courant électrique en solution acide, il l'est au contraire en solution ammoniacale; mais alors il ne se dépose pas sous forme compacte sur l'électrode de platine, de sorte qu'il ne peut être pesé directement. Cependant, d'après les expériences de *Riche*¹ et de *Parodi et Mascazzini*², la séparation électrolytique du zinc au pôle négatif, sous forme suffisamment compacte, réussit lorsqu'on acidifie la solution ammoniacale par l'acide acétique, ou qu'on mélange la solution neutre ou faiblement acide avec de l'acétate d'ammonium. *Riche* emploie comme pôle positif un creuset de platine, comme pôle négatif une lame ou une spirale de platine. Le fer et le plomb doivent être préalablement éliminés de la dissolution. Une très petite quantité de plomb favorise d'ailleurs la séparation compacte du zinc.

Beilstein et *Jawein*³ séparent le zinc par voie électrolytique de la manière suivante : La solution azotique ou sulfurique est mélangée d'abord avec de l'hydroxyde de potassium, jusqu'à production d'un précipité, et ensuite avec une solution de cyanure de potassium, jusqu'à ce qu'il en résulte un liquide clair. Dans le liquide contenu dans un gobelet de verre on fait passer, à l'aide d'électrodes de platine, le courant produit par quatre éléments de *Bunsen* dont les cylindres de zinc ont une hauteur de 15 centimètres et demi. Dès que tout le zinc est précipité (en une heure il se précipite en moyenne 0,10 gr. de zinc), on retire l'électrode de la solution, on la lave avec de l'eau, puis avec de l'alcool et enfin avec de l'éther, après quoi on la dessèche dans l'exsiccateur et on la pèse. La pesée effectuée, on dissout le zinc dans l'acide chlorhydrique et l'on retourne dans la dissolution l'électrode de platine nettoyée et pesée, afin de s'assurer si le zinc est complètement précipité. La dissolution préalable du zinc est utile, parce que autrement la séparation du métal a lieu trop lentement. Le zinc séparé de cette manière est très compact et si difficilement oxydable, que l'on peut chauffer au bain d'air à 100° pendant plusieurs heures l'électrode qui en est recouverte, sans que le zinc s'oxyde.

[Le procédé suivant, indiqué par *A. Millot*⁴, donne d'excellents résultats lorsqu'il s'agit du dosage du zinc dans les minerais. On dissout 2,5 gr. du minerai dans 50 C. C. d'acide chlorhydrique, en ajoutant à l'ébullition un peu de chlorate de potassium, pour précipiter le fer. Si le minerai renferme beaucoup de silice, on évapore préalablement à sec avec un peu d'acide chlorhydrique. A la liqueur refroidie et étendue on ajoute 100 C. C. d'hydroxyde d'ammonium et 5 C. C. d'une solution saturée de carbonate d'ammonium, afin de précipiter le plomb et la chaux. Après refroidissement, on étend à 500 C. C. et on filtre. On mesure 100 C. C. de la liqueur filtrée, correspondant à 0,5 gr. du minerai, puis on y ajoute 1 gr. de cyanure de potassium pur et l'on verse le mélange dans un gobelet de verre. On se sert comme pôle positif d'un cylindre de toile de platine et comme pôle négatif

¹ *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 226.

² *Gazetta chim. ital.*, 1877; *Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft*, t. X, p. 1098.

³ *Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft*, 1879, p. 446.

⁴ *Bulletin de la Société chimique*, 20 août 1882, p. 359.

on place dans l'intérieur du cylindre un cône en platine. L'écartement entre ce dernier et le cylindre doit être de quelques millimètres. On fait passer un courant correspondant à deux éléments de *Bunsen* nouvellement chargés ou celui d'une pile thermo-électrique de *Clamond* à 150 éléments. Si le liquide contient 0,25 gr. de zinc, on précipite la première heure 0,15 gr., la deuxième heure 0,075 gr. Les dernières portions du métal sont plus difficiles à séparer, il faut 9 à 10 heures pour que la précipitation soit complète. Le dépôt est très adhérent; on le lave à l'alcool, puis à l'eau, et on fait sécher le cône. On le pèse, puis on dissout le zinc dans l'acide chlorhydrique, on fait sécher et on pèse de nouveau.

Si le minerai renferme du cuivre, il est précipité avec le zinc. On redissout le dépôt dans l'acide azotique et on précipite le cuivre par électrolyse en liqueur acide. Le cadmium seul se trouve dosé avec le zinc. Dans le cas où le minerai en renferme de notables proportions, il faut le séparer par l'hydrogène sulfuré. Il faut employer une quantité strictement déterminée de cyanure; avec une quantité plus grande que celle qui est indiquée le métal se dépose plus lentement; avec une quantité moindre le dépôt n'est pas adhérent.

Cette électrolyse en liqueur alcaline donne lieu à une attaque du platine des électrodes et à la formation, sur le pôle négatif, d'un enduit noir de platine divisé, plus ou moins adhérent au platine, qui n'est pas enlevé par le traitement à l'acide, mais qui change chaque fois le poids du cône. *Millot* est parvenu à éviter cet inconvénient (qui se produit à un haut degré dans le procédé de *Beilstein* et *Jarwein*) en ajoutant à la liqueur à électrolyser 5 C. C. d'une solution saturée d'acétate d'ammonium.]

Dosage pondéral du cadmium dans les minerais. — Le cadmium, dont la proportion dans les minerais de zinc s'élève tout au plus à 2 pour 100, est précipité à l'ébullition par le carbonate de potassium (s'il n'y a pas d'autres métaux précipitables par ce réactif) sous forme de carbonate, que par chauffage au rouge on transforme en oxyde de cadmium (en prenant les mêmes précautions que pour la calcination du carbonate de zinc, p. 555); ou bien on le sépare en solution sulfurique ou chlorhydrique par l'hydrogène sulfuré. C'est ce dernier procédé qu'il faut toujours suivre, lorsqu'on essaie des minerais de zinc. La solution à traiter par l'hydrogène sulfuré ne doit pas contenir beaucoup d'acide libre, parce que autrement la précipitation est incomplète. On rassemble le sulfure de cadmium sur un filtre pesé et desséché à 120°, on le lave avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et on le pèse après l'avoir desséché pendant longtemps à 120°. Si du soufre est mélangé avec le sulfure de cadmium, ce qui arrive toujours lorsqu'on a affaire à des minerais ferrugineux, on peut l'éliminer après dessiccation du précipité en traitant celui-ci sur le filtre par le sulfure de carbone; cependant il vaut mieux (surtout s'il y a beaucoup de soufre) dissoudre à chaud le sulfure de cadmium dans l'acide chlorhydrique, expulser l'hydrogène sulfuré par évaporation et ensuite précipiter le cadmium par le carbonate de potassium (voyez plus haut).

Si, outre le cadmium, la solution contient aussi du cuivre, on précipite ce dernier par le sulfocyanure de potassium, d'après la page 268, et ensuite le cadmium par l'hydrogène sulfuré; ou bien on précipite ensemble le cuivre et le cadmium

par l'hydrogène sulfuré, on filtre pour séparer les sulfures métalliques et on sépare le cadmium d'avec le cuivre par l'une des méthodes suivantes : 1° On fait bouillir le précipité avec de l'acide sulfurique étendu; le cadmium entre seul en dissolution et on le précipite par le carbonate de potassium ou l'hydrogène sulfuré; 2° On dissout le précipité dans l'acide azotique, on sursature par le carbonate de sodium et l'on ajoute un excès de cyanure de potassium; de la dissolution qui contient les combinaisons doubles du cyanure de cuivre et du cyanure de cadmium avec du cyanure de potassium, on ne précipite par l'hydrosulfure d'ammonium ou un courant d'hydrogène sulfuré que du sulfure de cadmium, que l'on traite comme précédemment.

D'après *Edgar J. Smith*¹, le cadmium peut être séparé en solution acétique par électrolyse sous forme d'un dépôt solidement adhérent, facile à peser; on place la solution (à 2 pour 100) dans un cône en platine qui sert d'électrode négative, tandis que l'on y plonge un fil de platine jouant le rôle d'électrode positive. *Beilstein* et *Jawein*² précipitent le cadmium, comme le zinc, par voie électrolytique dans une solution azotique, rendue alcaline et sursaturée avec du cyanure de potassium.

Marche systématique de l'analyse des minerais de zinc les plus importants.

1. **Zinc oxydé rouge** (oxyde de zinc avec un peu de fer et de manganèse). — On dissout dans l'acide chlorhydrique le minéral réduit en poudre fine, on neutralise la solution par le carbonate de sodium et l'on ajoute encore un peu de ce réactif, de façon à précipiter tout le fer avec un peu de zinc et de manganèse. Le précipité séparé par filtration est dissous dans l'acide chlorhydrique et dans cette dissolution on sépare le fer d'avec le zinc et le manganèse par le carbonate et l'acétate de sodium, d'après la page 278; on réunit le liquide filtré à la solution principale. Après avoir ajouté un peu d'acétate de sodium et étendu fortement, on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré sous forme de sulfure (page 356), on évapore le liquide filtré à un petit volume, après l'avoir additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on sursature par le carbonate de sodium et l'on chauffe à l'ébullition. Il se précipite du carbonate de manganèse, qu'on lave bien, dessèche et transforme par une forte calcination en oxyde salin de manganèse (M^2O^3), que l'on pèse. Il faut rechercher si ce dernier ne renferme pas encore de petites quantités de zinc.

2. **Zinc oxydé siliceux, calamine siliceuse** ($SiO^2.Zn,H^2O$). — Dans une portion de la substance on dose l'eau en déterminant la perte par calcination. Une autre portion (réduite en poudre très fine) est chauffée à l'ébullition dans une capsule de platine (une capsule en porcelaine est moins convenable) avec de l'acide chlorhydrique, en agitant continuellement. La solution est évaporée à sec au bain-marie afin de séparer la silice, la masse sèche est humectée avec de l'acide chlorhydrique, puis au bout de quelque temps elle est additionnée d'eau bouillante et la silice est séparée par filtration. Le zinc est précipité par le carbonate de sodium

¹ Bericht. der deutschen chem. Gesellschaft, t. XI, p. 2048.

² *Ibid.*, t. XII, p. 759.

et dosé d'après la page 555. S'il y a du fer, la séparation de ce dernier d'avec le zinc est effectuée d'après la page 329, ou comme en 1 s'il n'y en a que de petites quantités.

3 et 4. Calamine (carbonate de zinc) **et blende** (sulfure de zinc). — L'analyse de ces minéraux n'offre rien de particulier. On dose l'acide carbonique de la calamine en déterminant la perte qu'elle éprouve par calcination ou la perte de poids qu'elle subit en la traitant par des acides dans un appareil particulier; on dose le soufre dans la blende d'après la page 269. La solution peut contenir du cadmium et du fer, que l'on sépare du zinc et que l'on dose en procédant comme il a été déjà dit plusieurs fois.

Produit.

1. Zinc. — Le *zinc du commerce* peut contenir du cadmium, de l'arsenic, de l'antimoine, du plomb, du fer, du carbone et du manganèse; l'arsenic, le plomb et le fer sont, parmi ces corps étrangers, ceux qui sont les plus nuisibles pour un grand nombre d'usages. Pour rechercher (*qualitativement*) ces substances, on dissout quelques grammes du métal dans l'acide azotique (il reste du charbon non dissous), on mélange la dissolution avec de l'acide sulfurique étendu et l'on évapore presque jusqu'à siccité; si l'on étend avec de l'eau contenant de l'acide sulfurique, il reste du sulfate de plomb (qui doit noircir au contact de l'hydrosulfure d'ammonium). On sursature une partie de la dissolution avec de l'hydroxyde d'ammonium : si la liqueur se colore en bleu, c'est l'indice de la présence du cuivre. A une autre portion de la dissolution on ajoute du sulfocyanure de potassium, qui donne lieu à une coloration rouge intense dans le cas où du fer est présent. Dans une troisième portion chauffée de la dissolution on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré : s'il se forme un précipité jaune ou orangé, celui-ci peut contenir du sulfure de cadmium, du sulfure d'arsenic ainsi que du sulfure d'antimoine. En traitant ce précipité par une solution de sulfure de sodium, on dissout les sulfures d'arsenic et d'antimoine, tandis que le sulfure de cadmium reste. On dissout celui-ci dans l'acide chlorhydrique, afin d'en faire l'essai; en présence de cadmium, la solution donne avec l'hydroxyde de potassium un précipité blanc, avec l'hydroxyde d'ammonium un précipité analogue, mais soluble dans un excès du réactif, et avec l'hydrogène sulfuré un précipité jaune. On fait digérer à une douce température la solution dans le sulfure d'ammonium avec de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potassium, on filtre pour séparer le soufre précipité, on ajoute de l'acide tartrique et l'on sursature par l'hydroxyde d'ammonium; en présence d'arsenic, il se produit dans le liquide additionné de mixture de magnésie un précipité blanc cristallin d'arséniate ammoniaco-magnésien (qui, si l'arsenic n'est qu'en petite quantité, n'apparaît qu'au bout de quelque temps); dans les cas douteux, ce précipité doit être essayé pour arsenic à l'aide de l'appareil de *Marsh*; en présence d'antimoine, le liquide filtré donne avec l'hydrogène sulfuré un précipité rouge orange. Si avec le cadmium, l'arsenic et l'antimoine il y a en même temps du cuivre, ce dernier est aussi précipité par l'hydrogène sulfuré (le précipité est alors coloré en noir). Après le traitement par la solution de sulfure de sodium, il reste avec le sulfure de cadmium; de ce mélange on sépare le cadmium par chauffage

avec de l'acide sulfurique étendu et on l'essaie comme il a été dit plus haut. Pour découvrir les traces de manganèse que peut contenir le zinc, on fait bouillir la solution dans l'acide azotique en excès avec du minium ou du peroxyde de plomb; en présence des moindres traces de manganèse, la solution se colore en violet rouge.

L'*antimoine* et l'*arsenic* peuvent aussi être découverts à l'aide de l'appareil de *Marsh*, ou de la manière suivante : Dans un ballon on dissout le zinc dans l'acide sulfurique étendu et l'on fait passer l'hydrogène qui se dégage à travers une solution d'azotate d'argent; en présence d'antimoine, il se produit un précipité noir contenant de l'antimoine et de l'argent, tandis que de l'argent métallique est précipité par l'hydrogène arsénié, avec formation d'acide arsénieux (qui reste en dissolution). Du précipité on peut séparer l'antimoine par chauffage avec de l'eau régale et le découvrir dans la dissolution au moyen de l'hydrogène sulfuré. On reconnaît la présence de l'acide arsénieux au précipité jaune (d'arsénite d'argent) qui se produit lorsqu'on neutralise avec soin la solution d'argent par l'hydroxyde d'ammonium (une goutte est généralement suffisante).

Pour *doser* le plomb, le fer et le cadmium, on dissout 10 à 20 grammes de zinc dans l'acide azotique, on sépare le plomb sous forme de sulfate d'après la page 286, on précipite le cadmium par l'hydrogène sulfuré (page 559) et enfin le fer par l'hydroxyde d'ammonium (après expulsion de l'hydrogène sulfuré et oxydation). On redissout dans l'acide chlorhydrique le dernier précipité qui contient un peu de zinc; de la solution on précipite encore une fois le fer par l'hydroxyde d'ammonium, si l'hydroxyde de fer est en petite quantité; si au contraire la proportion de ce dernier est grande, on le sépare en neutralisant la liqueur par le carbonate de sodium, et la faisant ensuite bouillir avec de l'acétate de sodium. S'il y a du cuivre et de l'arsenic, ils se précipitent en même temps que le cadmium; le précipité est ensuite redissous dans l'eau régale. De cette dissolution, additionnée d'acide tartrique et sursaturée par l'hydroxyde d'ammonium, on précipite l'arsenic par la mixture de magnésic sous forme d'arséniate ammoniac-magnésien, que l'on traite d'après la page 272; le cuivre et le cadmium sont séparés et dosés dans le liquide filtré d'après la page 539. *O. Günther*⁴ a indiqué récemment une méthode pour l'*analyse du zinc brut*.

2. Poussière de zinc. — Pour doser le zinc dans la poussière de zinc, qui est un mélange de zinc métallique et d'oxyde de zinc, *Frésenius* dissout dans l'acide sulfurique étendu une quantité pesée de la poussière (environ 5 gr.), puis il fait passer le gaz hydrogène qui se dégage d'abord à travers un appareil à chlorure de calcium, afin de le dessécher complètement, et ensuite dans un tube contenant de l'oxyde de cuivre, où il est, comme cela a lieu dans l'analyse organique élémentaire, transformé en eau par combustion; l'eau est recueillie dans un tube à chlorure de calcium et pesée; avec la quantité d'eau ainsi trouvée on calcule la teneur en zinc (1 molécule $H^2O = 1$ atome Zn). Voyez pour la description détaillée de la méthode et de l'appareil : *BALLING*, *Manuel de l'Art de l'Essayeur*, page 471; voyez en outre, in *Wagner*, *Jahresbericht der chem. Technologie*, 1881, p. 182 et 183,

⁴ *Zeitschrift für anal. Chemie*, 1881, p. 503, et *Wagner*, *Jahresbericht der chem. Technologie*, 1881, p. 118.

la description des procédés plus simples de *F. Beilstein* et *L. Jawein* et de *V. Drewsen*.

5. **Déchets de zinc.** — On dissout dans l'acide chlorhydrique une grande quantité de la substance (1 à 2 kilogr.). De la solution filtrée et étendue à un volume déterminé (7 à 8 litres) on mesure, à l'aide d'une pipette ou d'une burette, plusieurs fois de petites quantités, et dans chacune d'elles on détermine par la méthode volumétrique la teneur en zinc. La moyenne des résultats obtenus représente la teneur moyenne des déchets en zinc.

Marche systématique de l'analyse des alliages de zinc les plus importants.

1. *Cuivre et zinc* (voyez page 279). — L'analyse du *laiton* peut être effectuée par voie électrolytique. De la solution azotique on sépare d'abord le cuivre par électrolyse (page 262) et ensuite le zinc de la solution acétique ou alcaline saturée par le cyanure de potassium (page 338). Dans le cas de la présence simultanée d'étain et de plomb, l'acide stannique est séparé lors de la dissolution dans l'acide azotique (page 280), tandis que le plomb se dépose sous forme de peroxyde au pôle positif lors de la séparation électrolytique du cuivre de la solution acide. Avant de séparer le zinc, il faut précipiter par l'hydroxyde d'ammonium le fer qui peut être présent.

2. *Argent et zinc.* — Voyez page 313.

3. *Cuivre, zinc et nickel* (argentan). — Voyez plus loin : Alliages de nickel.

9. NICKEL ET COBALT.

Généralités. Nickel. — On emploie pour la fabrication du nickel les *minerais* suivants : nickel sulfuré, nickel arsenical (nickeline, kupfernichel), chloanthite (nickeline blanche), nickel antimonial, nickel arsénio-sulfuré; on extrait aussi beaucoup de nickel de *produits d'usines*, dont les plus importants proviennent des fabriques de smalt et des usines à cuivre (speiss, matte de cuivre nickélique, etc.). A cause de l'importance que le nickel a récemment acquise comme métal monétaire et pour la préparation d'alliages importants comme l'argentan, ce métal ainsi que ses alliages sont fréquemment l'objet de recherches analytiques.

Comme les minerais traités et les produits d'usines ont généralement une composition compliquée, qui rend nécessaire la séparation du nickel d'avec les autres métaux qui l'accompagnent, l'essai par *voie sèche*, reposant sur la séparation du nickel, de même que la *méthode pondérale*, offrent généralement de grandes difficultés. Les difficultés que présente la voie sèche ont été en grande partie écartées par la méthode indiquée par *Plattner*, laquelle consiste, non pas à préparer le métal lui-même, comme c'est le cas habituel, mais une combinaison de nickel avec l'arsenic, facile à obtenir d'une composition constante. Cette méthode a été généralement adoptée, et avec une habitude suffisante elle donne en peu de temps des résultats satisfaisants, si l'on opère dans les

conditions qui seront énumérées plus loin. Mais lorsqu'il s'agit de dosages d'une grande exactitude, la *voie humide*, bien que plus compliquée, est la seule admissible. Le dosage pondéral du nickel a été dans ces derniers temps beaucoup simplifié et perfectionné ; on est parvenu à séparer ce métal (et le cobalt) en solution ammoniacale par électrolyse sous une forme cohérente, facile à peser. Le nickel peut être dosé avec une grande exactitude par précipitation électrolytique, mais pour cela il faut suivre exactement les règles que l'expérience a indiquées comme indispensables pour la réussite de l'essai ; c'est pour cela que cette méthode ne peut être appliquée que lorsqu'il s'agit d'un grand nombre de dosages se répétant fréquemment, tandis que en général il faut préférer le procédé pondéral ordinaire pour les recherches que l'on n'effectue que de temps en temps.

Les *procédés volumétriques* proposés ne peuvent remplacer qu'exceptionnellement l'analyse pondérale, parce qu'ils exigent la séparation préalable du nickel d'avec les autres métaux et qu'ils ne sont applicables que dans certaines conditions, qui ne peuvent pas toujours être réalisées.

Les *produits*, le nickel métallique et les alliages, sont presque toujours analysés par la méthode pondérale (avec le concours de l'électrolyse).

Cobalt. — L'emploi des *minerais de cobalt* (smalline ou cobalt arsenical, cobalt sulfuré, cobalt gris) pour la fabrication du smalt, constituait autrefois une branche d'industrie florissante, qui n'offre plus maintenant que peu d'importance, par suite de la découverte de l'outremer artificiel. Pour la détermination de la teneur en cobalt en vue de la fabrication du smalt, on effectue un essai empirique, qui permet de tirer des conclusions sur la qualité et la quantité de la couleur que l'on peut obtenir avec une quantité déterminée de minerai. Dans cet essai (qui consiste à préparer du smalt), il se sépare, comme dans la fabrication en grand, un speiss qui est formé des combinaisons arsenicales du nickel, du cuivre, de l'argent et du bismuth, et dont la teneur en métaux utiles, en nickel et en cuivre notamment, doit être prise en considération lors de la détermination de la valeur du minerai.

Ce qui a été dit à propos du dosage du nickel par *voie sèche* et par *voie humide* convient aussi pour le cobalt. Comme le cobalt accompagne toujours le nickel, on obtient d'abord la quantité des deux métaux contenus dans les substances soumises à l'essai, et il faut ensuite déterminer au moins la quantité de l'un d'eux ; c'est pour cela qu'il est très important de connaître les méthodes en usage pour la séparation du nickel d'avec le cobalt. Dans certaines circonstances on se contente de doser simultanément les deux métaux, lorsque notamment le minerai essayé ne contient que des quantités extrêmement faibles de nickel et de cobalt, ou bien lorsque la teneur en cobalt est de beaucoup inférieure à celle en nickel.

Matières premières et fabrication.

1. MÉTHODE DE PLATTNER POUR LES ESSAIS DE NICKEL ET DE COBALT ¹. — La méthode comprend un grand nombre d'opérations successives, qui sont encore augmentées

¹ Voyez BALLING, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, p. 505.

lorsque le minéral renferme du cuivre, dont la présence rend le travail très difficile.

a. Marche à suivre lorsque le minéral ne contient pas de cuivre. — Si la substance renferme du soufre (la plupart des minerais et des produits d'usines en contiennent), on en pèse 2,50 gr. à 5 gr., que l'on grille d'abord complètement sur un têt à rôtir chauffé dans un moufle. (Les substances qui ne contiennent pas de soufre ou d'acide sulfurique, par exemple les alliages, sont soumises immédiatement à l'opération suivante, au traitement par l'arsenic.) Avec les substances renfermant de grandes quantités de sulfates ou de matières terreuses, on prépare d'abord, en ajoutant de l'arsenic métallique (afin d'empêcher la scorification du nickel), une matte, que l'on soumet ensuite au grillage. Afin d'éliminer les dernières traces d'acide sulfurique, on mélange la poudre grillée avec à peu près la moitié de son poids de carbonate d'ammonium, et l'on recommence le chauffage dans le moufle. Après le grillage, la masse se compose essentiellement des oxydes du fer, du zinc, de l'antimoine, du nickel et du cobalt, avec de petites quantités d'arséniates.

L'opération suivante, le traitement par l'arsenic, a pour but de faire entrer les métaux, principalement le nickel et le cobalt, en combinaison avec l'arsenic. A cet effet, on mélange le produit du grillage avec 5 gr. à 7,5 gr. d'arsenic métallique, puis on chauffe le mélange au rouge pendant 10 minutes environ dans une tute couverte placée dans un moufle dont l'ouverture est fermée avec des charbons ardents. Le nickel et le cobalt ont pour l'arsenic une grande affinité, et ils se combinent avec une partie de ce dernier, en donnant naissance à des arséniures métalliques, tandis qu'une autre partie de l'arsenic est oxydée par l'oxygène mis en liberté. Une portion de l'oxyde de fer est aussi transformée en arséniure de fer, tandis que l'autre portion se combine avec l'acide arsénieux. Le plomb et le bismuth s'unissent également avec l'arsenic, tandis que le sulfate de plomb, qui ne peut être décomposé qu'incomplètement par le grillage, est réduit en sulfure de plomb, l'oxyde de zinc demeure inaltéré. En présence de bismuth et d'antimoine, on ajoute à la masse, s'il n'y a pas assez de plomb, un peu de ce dernier. Si le minéral renferme une grande quantité de cobalt, qui se combine avec l'arsenic plus difficilement que le nickel, et forme un composé difficilement fusible, on ajoute un peu de limaille de fer (environ 10 pour 100); l'arséniure de fer facilement fusible qui prend naissance absorbe alors l'arséniure de cobalt. Les alliages réduits en limaille sont fondus avec le double de leur poids d'arsenic; on répète l'opération en ajoutant encore un peu d'arsenic. Le produit du traitement par l'arsenic est soumis à une fusion réductrice et dissolvante, afin de séparer le plomb et le bismuth et de scorifier les autres métaux (à l'exception du fer, du nickel et du cobalt). A cet effet, on dépose sur la masse trois ou quatre fois son poids d'un mélange de farine et de carbonate de potassium, puis un peu de verre et de borax et une couverture de sel marin, pardessus laquelle on met un petit morceau de charbon de bois. Lorsque la masse contient du plomb, on ajoute avant les autres substances un peu de fil de fer coupé en petits morceaux (10 à 20 pour 100). Le mélange étant ainsi préparé, on l'introduit de nouveau dans le moufle, dont on ferme en partie l'ouverture au moyen de charbons, ou bien dans un fourneau à vent, et on l'expose pendant

une demi-heure à trois quarts d'heure à la température de fusion du cuivre. On obtient ainsi un speiss qui se compose d'arséniure de fer, d'arséniure de cobalt et d'arséniure de nickel; le plomb, qui absorbe en même temps le bismuth, l'antimoine et l'argent, se rassemble au-dessous du speiss sous forme d'un culot fondu, que l'on sépare à l'aide d'un couteau. Les oxydes du zinc et des autres métaux passent dans la scorie.

Des arséniures métalliques obtenus, l'arséniure de fer est le plus facilement décomposé par un chauffage oxydant; lorsqu'on chauffe plus fortement au contact de l'air, l'arséniure de cobalt s'oxyde, tandis que l'arséniure de nickel offre une grande résistance à l'oxydation. L'opération suivante a pour but d'éliminer l'arséniure de fer par oxydation. Elle demande beaucoup d'attention et d'habitude, parce qu'il est extrêmement important de ne scorifier que le fer, mais non le nickel et le cobalt. On chauffe au rouge intense un têt à affiner contenant environ 75 pour 100 de verre de borax et placé dans le moufle, et dans le borax en fusion on ajoute le speiss enveloppé dans du papier avec un peu de colophane; on entoure le têt avec des charbons ardents et l'on ferme l'ouverture du moufle, afin que le speiss entre en fusion aussi rapidement que possible. Au bout de quelques minutes on ouvre le moufle, on attire un peu le têt vers sa partie antérieure et l'on règle la température et l'afflux de l'air, de façon que les écailles d'arséniate de fer qui se forment à la surface s'enfoncent peu à peu et se dissolvent dans le borax. Aussitôt que la formation des écailles a cessé et que la surface du bouton métallique est devenue brillante, on arrête l'opération; on active le refroidissement du têt en le plongeant dans l'eau froide. La température et l'afflux de l'air doivent être surveillés avec beaucoup de soin pendant le chauffage au rouge. Si l'on ne retire pas l'essai du feu en temps convenable, du cobalt est aussi scorifié et la scorie prend alors une couleur bleue; si la température n'est pas suffisamment élevée, le bouton gèle; si au contraire elle est trop haute, on ne peut pas reconnaître le moment où l'on doit interrompre l'opération. Au moyen de quelques coups de marteau, on sépare la scorie noir verdâtre du bouton, qui maintenant ne contient plus que du nickel et du cobalt avec des quantités variables d'arsenic. Si le bouton renferme beaucoup de fer, la scorie absorbe de ce métal et est difficilement fusible; dans ce cas, on arrête l'opération, on retire le bouton après refroidissement et l'on élimine le fer en le traitant sur un autre têt avec du borax.

Comme le bouton de nickel, de cobalt et d'arsenic n'offre pas encore une composition constante, mais contient plutôt un excès d'arsenic, on le chauffe au rouge pendant une demi-heure à une heure avec un peu de verre de borax, entre deux couches de poudre de charbon de bois; l'opération est effectuée dans un creuset couvert placé dans le moufle. Après le refroidissement, on pèse et on recommence le chauffage au rouge et la pesée, jusqu'à ce que deux pesées consécutives donnent le même résultat. Le bouton offre alors une composition correspondant à la formule $Ni(Co). 2As$. Afin d'obtenir de l'arséniure de nickel pur, il faut maintenant éliminer le cobalt; dans ce but, on soumet le bouton à une opération semblable à celle au moyen de laquelle on a éliminé le fer, seulement on emploie une température plus élevée et moins de borax. La surface du bouton reste brillante pendant toute la durée de l'opération, et l'on arrête celle-ci

lorsqu'on voit apparaître une pellicule verte d'arséniure de nickel. L'essai doit alors être retiré immédiatement du feu, parce que sans cela il y aurait une perte de nickel. Le bouton est pesé après refroidissement. L'arséniure de nickel (Ni^3As) contient 59,50 pour 100 de nickel; l'arséniure de cobalt (Co^3As), dont le poids est donné par la différence entre les deux dernières pesées, renferme 58,50 pour 100 de cobalt.

b. Marche à suivre pour les minerais contenant du cuivre (produits d'usines et alliages). — Si la substance essayée contient du cuivre, celui-ci se trouve également dans le bouton de nickel et de cobalt uni à l'arsenic, sous forme de Cu^5As . Comme cet arséniure de cuivre est encore plus difficilement oxydable que l'arséniure de nickel, on obtient après la scorification du cobalt un bouton, qui contient outre l'arséniure du nickel (Ni^3As) de l'arséniure de cuivre (Cu^5As). Avec la différence de poids des deux boutons, il faut donc d'abord calculer la teneur en cobalt. Du bouton de nickel et de cuivre on élimine ensuite le nickel par scorification et par une fusion réductrice on obtient un bouton de cuivre, avec le poids duquel, connaissant la composition des arséniures de nickel et de cuivre, on peut aussi calculer la teneur en nickel. Il résulte de là qu'il est possible de déterminer, dans un même échantillon de substance, le nickel, le cobalt et le cuivre (ainsi que le plomb et l'argent, s'il y a lieu).

Relativement au dosage du cuivre, voyez *Balling*, Manuel de l'art de l'Essayer, p. 506. Mais comme cette partie de l'essai, d'après *Plattner*, exige une grande habitude et une grande habileté, et que malgré cela le dosage du cuivre n'est pas satisfaisant, on préfère maintenant fréquemment dissoudre dans l'eau régale le bouton de nickel, de cuivre et d'arsenic pesé, et par voie humide doser le cuivre dans cette dissolution. On neutralise celle-ci, on la sursature avec une solution concentrée de sulfure de sodium, on laisse les sulfures métalliques (sulfure de cuivre et sulfure de nickel) se déposer complètement à une douce chaleur, on filtre pour les séparer et, après lavage, on les dissout dans l'acide azotique (page 268); de cette dissolution on précipite le cuivre d'après la méthode suédoise (page 261). Il est évident que l'on peut aussi employer une autre des méthodes en usage pour le dosage du cuivre. Fréquemment aussi on détermine par voie humide la teneur en cuivre dans un échantillon et l'on en emploie un autre pour la préparation du bouton de nickel, de cuivre et d'arsenic. Mais sous cette forme la méthode n'est applicable que lorsque la teneur en cuivre n'est pas plus grande que la teneur en nickel. Dans le cas contraire, par exemple, lorsqu'on a affaire à des minerais et à des mattes de cuivre nickélifères, le cuivre doit d'abord être éliminé par voie humide au moyen du fer (page 261) (ou mieux par l'hydrogène sulfuré, page 267); du liquide filtré, le fer, le nickel et le cobalt peuvent être précipités sous forme d'hydroxydes (après expulsion de l'hydrogène sulfuré, s'il y a lieu) et traités après dessiccation et chauffage au rouge d'après le procédé de *Plattner* (dans lequel cas la première opération, le grillage, devient évidemment inutile). Relativement au traitement des minerais de cuivre nickélifères, voyez : *Schweder*, Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1877, p. 88 et 118.

Les essais de cobalt et de nickel, d'après la méthode de *Plattner*, peuvent aussi

être exécutés sur de petites quantités à l'aide du chalumeau avec de légères modifications.

2. **ESSAIS DE COBALT.** — Comme les minerais de cobalt ne sont pas employés dans l'industrie pour l'extraction de ce métal, mais pour la préparation d'une couleur bleue, le smalt, l'essai de ces minerais a pour but non pas la détermination de leur teneur en cobalt, mais celle de leur valeur pour la fabrication de la couleur. L'essai doit permettre de tirer une conclusion sur le pouvoir colorant ainsi que sur la pureté et la beauté de la nuance du produit qui sera obtenu avec le minerai. Dans ce but, on fond, avec des quantités différentes de quartz et de carbonate de potassium, plusieurs quantités pesées du minerai grillé. Le minerai a d'autant plus de valeur que sont plus grandes les quantités de quartz et de carbonate de potassium, avec lesquelles on doit fondre une quantité déterminée de la substance essayée, pour obtenir un verre offrant l'intensité de coloration d'un verre pris pour type. De même, on apprécie la pureté et la beauté de la coloration en comparant le verre réduit en poudre fine avec des verres types traités de la même manière. Il est évident qu'une pareille méthode ne peut donner des résultats satisfaisants que si l'on a acquis une habitude suffisante pour ce genre d'essai. C'est pourquoi nous nous bornerons à ces indications générales, en renvoyant pour la description détaillée de la méthode au Manuel de l'art de l'essayeur de *Balling* (page 318).

3. **MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES.** — Les méthodes volumétriques relativement les meilleures et les plus simples sont celle de *Künzel* pour le nickel et le cobalt, et celle de *Winkler* pour le cobalt.

a. *Méthode de Künzel*¹. — Elle est analogue à la méthode de *Pelouze* pour le dosage du cuivre (page 255). Dans une solution ammoniacale bouillante on fait couler avec une burette une solution titrée de sulfure de sodium, jusqu'à ce qu'une goutte de la solution colore le papier de plomb ou un papier imprégné d'une solution ammoniacale d'argent. En ajoutant une solution de chlorure d'ammonium et remuant fréquemment le vase, on favorise la séparation du sulfure de nickel (ou de cobalt).

Comme le cuivre et le nickel se rencontrent ensemble dans les minerais, comme en outre le sulfure de sodium précipite de la solution ammoniacale d'abord le cuivre et ensuite le nickel, on peut dans le même liquide doser les deux métaux l'un après l'autre, avec la solution de sulfure de sodium. Dans le liquide chauffé on fait d'abord couler la solution de sulfure de sodium, jusqu'à ce qu'un papier enduit de sulfure de zinc ne soit plus noirci; la quantité de sulfure de sodium employée correspond à la teneur en cuivre. On continue ensuite le titrage pour doser le nickel.

Dans le cas de la présence simultanée du nickel et du cobalt, l'essai fait connaître la quantité de sulfure de sodium qui est nécessaire pour la précipitation des deux métaux. Si la teneur en cobalt est grande, il faut la déterminer par une expérience particulière (voyez la méthode suivante) et retrancher la quantité de solution de sulfure de sodium nécessaire pour sa précipitation; on peut aussi séparer le nickel et le cobalt par une des méthodes qui seront décrites plus

¹ Journal für practk. Chemie, t. LXXXVIII, p. 486.

loin (page 354), et ensuite doser chaque métal séparément par la méthode volumétrique. Il est convenable de donner à la solution de sulfure de sodium une concentration telle que 50 C. C. précipitent 0,25 gr. de nickel.

*b. Dosage du cobalt d'après Winkler*¹. — Le protoxyde de cobalt en solution complètement neutre est oxydé par le permanganate de potassium comme le protoxyde de fer. Le cobalt peut par suite être dosé comme le fer par une solution titrée de caméléon. Mais il est indispensable que la solution soit tout à fait neutre et en outre qu'il n'y ait pas d'acide sulfurique, qui retarde la réaction, d'acide phosphorique, d'acide arsénique et d'acide azotique, qui l'empêchent complètement, et enfin de manganèse et de protoxyde de fer, qui sont également oxydés par le permanganate de potassium. La présence du zinc, du fer (sous forme de peroxyde) et du nickel (si ce dernier est en grande quantité, la méthode donne cependant des résultats incertains) n'est pas nuisible. L'acide sulfurique est éliminé de la dissolution par le chlorure de baryum, l'acide arsénique par le perchlorure de fer², sans qu'il soit nécessaire de filtrer pour séparer les précipités. Comme la réaction finale est troublée par le peroxyde de cobalt qui se précipite, *Winkler* ajoute à la solution à titrer du bioxyde de mercure humide (précipité d'une solution de bichlorure de mercure par l'hydroxyde de potassium et conservé à l'état humide après lavage); cet oxyde entraîne le précipité au fond du vase, il fait disparaître les traces d'acide libre qui restent encore après la neutralisation et, par suite de la formation de bichlorure de mercure, il semble favoriser l'action du permanganate de potassium sur le protoxyde de cobalt qui devient libre.

Pour déterminer la valeur chimique de la solution normale (qui doit être exempte de carbonate de potassium et préparée en dissolvant dans un litre d'eau 5 à 6 gr. de permanganate de potassium cristallisé), on dissout dans l'acide chlorhydrique une quantité pesée de cobalt pur (préparé en calcinant dans un courant d'hydrogène du perchlorure purpuréocobaltique cristallisé plusieurs fois; voy. *Balling*, Art de l'Essayeur, p. 524) et, après neutralisation et addition de bioxyde de mercure, on titre la dissolution jusqu'à coloration rouge commençante.

Dans le cas de la présence simultanée du nickel et du cobalt, le mieux est de précipiter le cobalt par le nitrite de potassium (voyez page 353), de dissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique, d'évaporer à sec et de titrer la solution aqueuse.

D'autres méthodes volumétriques ont été indiquées par *E. Fleischer*³, *Wicke*⁴ et *Gibbs*⁵.

4. MÉTHODES PONDÉRALES. — Les minerais de nickel et cobalt contiennent, outre ces métaux, du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine, du bismuth, du plomb, du cuivre, du fer (du manganèse), de l'acide silicique et des éléments terreux, qui dans les minerais purs se trouvent sous forme de silicates. Pour doser le nickel et

¹ Voyez *BALLING*, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, p. 522.

² *Frésenius*, *Zeitschrift für anal. Chemie*, t. VII, p. 48.

³ *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, traduit par L. GAUTIER, p. 101, Paris, 1881; voyez aussi : *Ed. Donath*, *Bericht. der deutschen chem. Gesellschaft*, t. XII, 1868.

⁴ *Ber. d. deutsch. chem. Gesell.*, t. IV, p. 424.

⁵ *Ibid.*, t. VII, p. 259.

le cobalt par la méthode pondérale, il faut donc que ceux-ci soient d'abord séparés des substances qui les accompagnent. On dissout dans l'eau régale ou dans l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium le minerai réduit en poudre fine, on évapore la dissolution à siccité au bain-marie dans une capsule de porcelaine, afin de séparer l'acide silicique; on humecte la masse sèche avec de l'acide chlorhydrique, on l'arrose ensuite au bout de quelques instants avec de l'eau bouillante et l'on filtre pour séparer le résidu, qui contient de l'acide silicique, de la gangue non décomposée et du soufre. Comme ce résidu peut encore contenir de petites quantités du minerai incomplètement décomposé, on le traite encore par l'eau régale ou l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, après l'avoir desséché et de nouveau pulvérisé. Dans la solution on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, qui précipite le plomb, le cuivre, le bismuth, l'antimoine et l'arsenic; comme l'arsenic, qui se trouve dans la dissolution sous forme d'acide arsénique, n'est que très difficilement et lentement précipité, on ajoute à la solution, avant le traitement par l'hydrogène sulfuré, un peu de sulfite de sodium, afin de réduire l'acide arsénique en acide arsénieux, on chauffe à l'ébullition et l'on expulse l'excès d'acide sulfureux en chauffant ou faisant passer un courant d'acide carbonique. Mais dans ce cas la solution ne doit pas contenir d'acide azotique, et il faut la débarrasser de ce dernier par évaporation avec de l'acide chlorhydrique. Les sulfures métalliques sont séparés par filtration et lavés avec les précautions indiquées page 266; dans le liquide filtré on fait passer encore une fois un courant d'hydrogène sulfuré et à l'aide d'un autre filtre on sépare les petites quantités de sulfure d'arsenic qui se sont encore précipitées. On évapore d'abord le liquide, afin d'expulser l'hydrogène sulfuré et, après que l'on a oxydé le fer avec un peu de chlorate de potassium, on concentre à un petit volume pour chasser le chlore libre et l'on sépare le fer, le manganèse, le zinc, le nickel et le cobalt d'après l'une des méthodes suivantes :

a. Séparation du fer d'avec le nickel et le cobalt :

α. Méthode par le carbonate et l'acétate de sodium. — Cette méthode convient surtout pour séparer de grandes quantités de fer d'avec de petites quantités de nickel et de cobalt, et mieux pour la séparation du fer et du cobalt que pour celle du fer et du nickel. Sa solution fortement étendue est neutralisée avec soin avec du carbonate de sodium, que l'on ajoute peu à peu, d'abord en petits morceaux et ensuite dissous, en continuant jusqu'à ce que le liquide ait pris une coloration rouge foncé, ou bien on le mélange avec une quantité de carbonate de sodium suffisante pour que, pendant que le liquide est encore fortement *coloré*, il commence à se produire un léger trouble ne disparaissant plus par l'agitation. On ajoute ensuite une assez grande quantité d'acétate de sodium cristallisé (3 à 10 grammes) et l'on chauffe pendant quelques instants (environ une minute) à l'ébullition. Il se précipite de l'acétate de fer basique se déposant facilement, que l'on sépare à l'aide d'un grand filtre et qu'on lave sans interruption avec de l'eau bouillante (pendant la filtration et le lavage, le liquide ne doit jamais se refroidir sur le filtre, parce que, autrement, il se redissout un peu de peroxyde de fer). Lorsqu'il s'agit d'analyses exactes, il est nécessaire de dissoudre dans l'acide chlorhydrique le précipité, qui peut encore contenir de petites quantités de nickel ou de cobalt, et de traiter ensuite la solution de la même manière. On réunit le

liquide filtré au liquide principal, dans lequel se trouvent maintenant tout le nickel et tout le cobalt. De la solution bouillante les deux métaux sont précipités sous forme d'hydroxydes par l'hydroxyde de potassium et le précipité est lavé à l'eau bouillante sans interruption. S'il n'y a que du nickel, on le dose en calcinant simplement le précipité desséché dans un creuset de porcelaine, où l'on a préalablement incinéré le filtre humecté avec un peu d'acide azotique. Mais s'il y a en même temps du cobalt, les oxydes doivent être réduits à l'état métallique, parce que pendant la calcination le protoxyde de cobalt absorbe au contact de l'air des quantités variables d'oxygène; à cet effet, on chauffe au rouge intense le précipité dans un petit creuset en biscuit, dont le couvercle perforé est traversé par un tube au moyen duquel on fait arriver un courant d'hydrogène pur et desséché. On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène, on pèse et l'on recommence la calcination au milieu du courant d'hydrogène; après cette seconde calcination, on trouve fréquemment une petite différence de poids. On arrose ensuite les deux métaux avec un peu d'eau; si celle-ci offre une réaction alcaline, on lave (ce que, avec un peu de précaution, on peut faire par décantation dans le creuset même), on dessèche, on calcine encore dans le courant d'hydrogène et l'on pèse. On dissout ensuite dans l'acide azotique (s'il reste une petite quantité de silice, comme il arrive quelquefois, on la sépare par filtration, on la lave, on la pèse après calcination et on en retranche le poids de celui des métaux) et l'on sépare le nickel et le cobalt d'après la page 354. Il est évident que l'on peut aussi dissoudre dans l'acide acétique ou azotique les hydroxydes précipités, les séparer d'après la page 354 et ensuite doser le nickel et le cobalt (le premier sous forme de peroxyde, le second sous forme métallique).

On peut, comme avec le carbonate et l'acétate de sodium, précipiter aussi le fer sous forme de sel basique, en mélangeant avec une assez grande quantité de chlorure d'ammonium la solution étendue, qui ne doit pas contenir d'acide sulfurique, ajoutant du carbonate d'ammonium jusqu'à l'apparition d'un trouble ne disparaissant pas par agitation et chauffant à l'ébullition; on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, on précipite avec un excès d'hydroxyde d'ammonium et au liquide principal on ajoute le liquide filtré, qui peut encore contenir de petites quantités de nickel (et de cobalt). On verse dans un ballon le liquide filtré contenant le nickel et le cobalt et l'on précipite les deux métaux avec de l'hydrosulfure d'ammonium fraîchement préparé. Mais comme le sulfure de nickel est un peu soluble dans un excès du réactif, il faut éviter d'ajouter une trop grande quantité de ce dernier; s'il s'est dissous un peu de nickel, ce que l'on reconnaît à la coloration violette ou brunâtre du liquide, on neutralise avec soin avec de l'acide acétique. Dans tous les cas, on abandonne pendant environ 24 heures à une douce température le ballon bouché et rempli autant que possible avec de l'eau bouillie, puis on verse sur un grand filtre d'abord le liquide clair et ensuite le précipité et on lave ce dernier avec de l'eau chargée d'un peu d'hydrosulfure d'ammonium, en prenant la précaution de ne pas interrompre le lavage et de tenir toujours couverts avec une plaque de verre l'entonnoir et le gobelet de verre. Après dessiccation, on fait tomber les sulfures métalliques dans un creuset de porcelaine, on ajoute la cendre au précipité et l'on dissout ce dernier dans l'eau régale. De la dissolution on précipite les hydroxydes de nickel et

de cobalt par l'hydroxyde de potassium et l'on procède comme précédemment (page 551). Afin d'éviter la précipitation par l'hydrosulfure d'ammonium, qui est toujours désagréable, on peut aussi évaporer la solution d'abord à un petit volume dans une capsule en porcelaine et ensuite à siccité dans un creuset en porcelaine, calciner avec précaution la masse sèche, afin de volatiliser les sels ammoniacaux, dissoudre le résidu dans de l'acide chlorhydrique chauffé et traiter la dissolution d'après la page 551.

β. *Méthode par le carbonate de baryum*, applicable seulement aux solutions exemptes d'acide sulfurique. — On neutralise la dissolution aussi complètement que possible par le carbonate de sodium, on ajoute du carbonate de baryum délayé avec de l'eau (que l'on prépare en précipitant une solution de chlorure de baryum avec du carbonate d'ammonium et que l'on conserve sous l'eau, après l'avoir lavé, dans un flacon bien bouché) et on laisse le tout en contact pendant quelque temps à la température ordinaire en agitant fréquemment. Il se précipite de l'hydroxyde de fer, tandis qu'il entre en dissolution une quantité correspondante de baryum. On filtre pour séparer le précipité, qui se compose d'hydroxyde de fer et du carbonate de baryum en excès, et on lave à l'eau froide (à chaud, le nickel et le cobalt sont également précipités par le carbonate de baryum). On chauffe à l'ébullition le liquide contenant le nickel, le cobalt et le baryum et l'on ajoute de l'acide sulfurique pour précipiter le baryum. Dans le liquide filtré on dose le nickel et le cobalt d'après la page 551.

γ. *Méthode par l'hydroxyde d'ammonium*. — Cette méthode est surtout avantageuse lorsqu'il s'agit de séparer de petites quantités de fer d'avec de grandes quantités de nickel et de cobalt, mais elle donne aussi des résultats exacts même en présence de grandes quantités de fer. Au liquide acide on ajoute du chlorure d'ammonium et un excès d'hydroxyde d'ammonium, puis on chauffe. Le nickel et le cobalt restent en dissolution, tandis qu'il se forme un précipité d'hydroxyde de fer, qui n'est pas encore pur, mais renferme toujours de petites quantités de nickel et de cobalt. On le redissout donc dans l'acide chlorhydrique, on précipite de nouveau par l'hydroxyde d'ammonium et l'on répète cette opération jusqu'à ce que le liquide filtré ammoniacal ne soit plus bruni par l'hydrosulfure d'ammonium. On réunit tous les liquides filtrés, de la dissolution on précipite le nickel et le cobalt par l'hydrosulfure d'ammonium, ou, après expulsion des sels ammoniacaux (par évaporation à siccité et calcination de la masse sèche) et dissolution du résidu dans l'acide chlorhydrique, par l'hydroxyde de potassium.

δ. *Méthode par l'acide oxalique d'après Classen*¹. — On mélange la solution concentrée et neutre avec une quantité suffisante d'une solution d'oxalate neutre de potassium (1 : 5), jusqu'à ce que le précipité qui se forme d'abord se redissolve. A la solution verte ou vert jaune on ajoute de l'acide acétique concentré ou un mélange composé de volumes égaux d'acide acétique (à 80 pour 100), d'alcool (à 95 pour 100) et d'eau, on chauffe pendant quelque temps au bain-marie (à 50 ou 60°), on filtre pour séparer le précipité et on lave celui-ci avec de l'acide acétique (à 80 pour 100) ou avec le mélange précédent. Par

¹ Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, t. X, p. 1515 et 1516; *Frésenius*, Zeitschrift für anal. Chem., t. XVIII, p. 190.

calcination, on transforme l'oxalate de nickel en peroxyde et l'on pèse ce dernier; l'oxalate de cobalt est d'abord converti en peroxyde par calcination au contact de l'air et le peroxyde est réduit à l'état métallique par chauffage au rouge dans un courant d'hydrogène. Si les deux métaux sont présents, on calcine les oxalates dans un courant d'hydrogène, on pèse les métaux et on les dissout dans l'acide azotique, afin de les séparer d'après *d*.

b. Séparation du manganèse d'avec le nickel et le cobalt. — La présence du manganèse rend l'analyse très difficile, parce que nous ne possédons pas pour la séparation exacte de ce métal une méthode facilement applicable. Récemment *Tamm*¹ a recommandé, pour séparer le manganèse et le nickel, d'ajouter un excès de carbonate d'ammonium à la solution légèrement acidifiée et contenant du chlorure d'ammonium. Il se forme alors un précipité de carbonate de manganèse, qu'on laisse se déposer dans un lieu chaud, qu'on filtre et lave à l'eau bouillante. Le cobalt ne peut pas être séparé de cette manière d'avec le manganèse.

Généralement, on traite par l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique très étendu le précipité produit par l'hydrosulfure d'ammonium; les sulfures du nickel et du cobalt ne sont pas attaqués, tandis que le sulfure de manganèse entre en dissolution. Cependant, il se dissout quelquefois de petites quantités de nickel, que l'on peut récupérer en évaporant le liquide filtré et procédant à un nouveau traitement par l'hydrosulfure d'ammonium et l'acide acétique.

c. Séparation du zinc d'avec le nickel et le cobalt. — Voyez page 358 pour cette séparation (qui, rarement appliquée aux minerais et aux produits d'usine, l'est au contraire fréquemment aux alliages [argentan]). D'après *Frésenius*, le zinc peut être éliminé de la manière suivante, lors de l'analyse de minerais de nickel et de cobalt zincifères : On dissout dans l'eau régale les combinaisons sulfurées du zinc, du nickel et du cobalt précipitées par l'hydrosulfure d'ammonium, on expulse l'acide azotique par évaporation avec de l'acide chlorhydrique et l'on évapore à un petit volume. On ajoute ensuite du chlorure d'ammonium en petits cristaux, de façon qu'il y ait environ 5 grammes de ce sel pour 0,2 gr. d'oxyde de zinc, on dessèche la masse humide au bain-marie et on chauffe avec précaution, jusqu'à ce que tout le chlorure d'ammonium et tout le zinc soient éliminés. Le résidu contenant le cobalt et le nickel est dissous dans de l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique, puis on évapore la majeure partie de l'acide libre en excès et l'on procède ensuite d'après *d*.

d. Séparation du nickel et du cobalt. — Comme ces deux métaux se rencontrent généralement en même temps, leur séparation offre beaucoup d'importance. Dans le cours de l'analyse, ils sont précipités par l'hydroxyde de potassium sous forme d'hydroxydes, que l'on dissout immédiatement dans un acide en vue de leur séparation, ou bien que l'on transforme en métaux d'après la page 350; comme dans ce dernier cas on obtient le poids des deux métaux ensemble, le dosage de l'un d'eux est seul nécessaire après la séparation.

Les deux méthodes de séparation suivantes donnent les résultats les plus exacts; la première mérite surtout d'être recommandée, lorsqu'il s'agit de séparer de petites quantités de cobalt d'avec de grandes quantités de nickel;

¹ Chem. News, t. XXVI, p. 37.

l'autre doit au contraire être préférée pour la séparation de grandes quantités de cobalt d'avec de petites quantités de nickel.

α. Méthode par l'azotite de potassium. — A la solution azotique ou acétique des oxydes aussi concentrée que possible (si la solution contient de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, on précipite les oxydes par l'hydroxyde de potassium et l'on dissout ceux-ci, après filtration et lavage, dans l'acide azotique ou acétique), on ajoute une assez grande quantité d'azotite de potassium, de façon que la liqueur dégage une odeur d'acide azoteux bien évidente, tout en lui conservant une réaction acide; si c'est nécessaire, on ajoute encore un peu d'acide azotique ou acétique jusqu'à réaction acide. Au bout de 24 heures, le cobalt s'est précipité au fond du liquide sous forme d'un sel double de couleur jaune et offrant la composition $\text{Co}^2(\text{AzO}^2)^6 + 6\text{KAzO}^2$, avec une teneur en eau variable (d'après *Stadtler*). On sépare ce précipité par filtration, et, comme il n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau, on le lave avec une solution concentrée d'acétate ou de chlorure de potassium. On abandonne à lui-même pendant un jour le liquide filtré, après y avoir ajouté un peu d'azotite de potassium; si, au bout de ce temps, il s'est séparé encore un peu de sel de cobalt, on le rassemble sur un autre filtre. Du liquide filtré on précipite le nickel à l'état d'hydroxyde et on le dose sous forme de sesquioxyde; si, comme cela arrive fréquemment, l'azotite de potassium contient de l'alumine et de l'acide silicique, on lave le sesquioxyde de nickel précipité, puis on le dissout encore une fois dans l'acide chlorhydrique et on le précipite de nouveau par l'hydroxyde de potassium. Le précipité de cobalt est dissous dans l'acide chlorhydrique; de la solution on expulse l'acide azoteux en évaporant à l'ébullition, puis on précipite le cobalt par l'hydroxyde de potassium, on lave avec soin le précipité à l'eau bouillante et on le réduit à l'état métallique d'après la page 350. On arrose le métal réduit avec de l'eau, et, si celle-ci offre une réaction alcaline, on lave le cobalt et on le calcine de nouveau dans un courant d'hydrogène.

En présence du calcium, du baryum et du strontium, la méthode n'est pas applicable, parce qu'alors le nitrite de potassium produit aussi un précipité jaune dans les solutions de nickel; dans ce cas, le cobalt et le nickel doivent d'abord être précipités sous forme de sulfures par l'hydrosulfure d'ammonium, et ensuite séparés après avoir été rodissous.

β. Méthode par le cyanure de potassium. — On neutralise la solution chlorhydrique des métaux par l'hydroxyde de potassium et l'on ajoute un excès de solution de cyanure de potassium. Dans la dissolution qui, jusqu'à la fin, doit rester fortement alcaline, on fait passer pendant longtemps (1 heure environ) un courant de chlore, en ajoutant de temps en temps un peu de lessive de soude; le nickel est ainsi précipité sous forme de peroxyde noir. On pourrait obtenir le même résultat en remplaçant le chlore, dont l'emploi entraîne toujours des complications, par une solution aqueuse de brome. On lave le précipité d'abord à l'eau froide et ensuite à l'eau bouillante, puis on le réduit à l'état métallique en le calcinant fortement après dessiccation dans un courant d'hydrogène; au moyen d'un lavage à l'eau, on débarrasse le nickel de l'alcali qui peut y adhérer et on le pèse après une nouvelle calcination dans un courant d'hydrogène. Dans une capsule de porcelaine on évapore à sec, avec un excès d'acide chlorhydrique, la solution de cobalt contenant du cyanure de potassium; on met le résidu dans

une capsule en platine avec un peu d'eau et on évapore de nouveau à siccité en ajoutant de l'acide sulfurique (afin de détruire les combinaisons cyaniques). On dissout ensuite dans l'eau, puis on précipite et on dose le cobalt d'après la page 350.

Relativement à la marche à suivre pour l'analyse des minerais contenant du nickel et du cobalt, voyez aussi : *Balling*, Manuel de l'art de l'essayeur, page 507.

5. DOSAGE ÉLECTROLYTIQUE DU NICKEL ET DU COBALT. — Le cobalt et le nickel en solution ammoniacale peuvent être séparés par électrolyse comme le cuivre en solution acide. Ordinairement, on effectue le dosage du cuivre en même temps que celui du nickel (du cobalt), en commençant par séparer par le courant électrique le cuivre en solution acide. Le liquide contenant le cobalt et le nickel est additionné de quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique ou même d'acide sulfurique et évaporé au bain de sable ou au bain-marie, jusqu'à élimination complète de l'acide azotique. On étend ensuite avec de l'eau et on ajoute de l'ammoniaque en léger excès; il se précipite de l'hydroxyde de fer, qui, s'il est en petite quantité, n'a pas besoin d'être séparé par filtration. Mais si le précipité d'hydroxyde de fer est abondant, on filtre, on lave le précipité, on le redissout dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique et on le précipite par l'hydroxyde d'ammonium. On recommence cette opération jusqu'à ce que le liquide filtré ammoniacal ne contienne plus de nickel; tous les liquides filtrés sont réunis à la solution principale. Maintenant on suspend dans la solution le cône de platine pesé (fig. 95, page 264), on étend de façon que ce dernier soit complètement couvert par le liquide et on laisse agir le courant électrique. Le liquide devient de plus en plus clair, tandis que le nickel et le cobalt se déposent sur la face interne du cône avec une couleur gris d'argent. La précipitation est terminée, lorsque quelques gouttes de la solution, mélangées avec de l'hydrosulfure d'ammonium, n'éprouvent aucun changement¹. (La décoloration du liquide ne doit en aucune circonstance être considérée comme une preuve de la précipitation complète, parce que la couleur de la solution ammoniacale du nickel n'offre que peu d'intensité et disparaît même lorsqu'elle n'est que modérément étendue.)

La précipitation terminée, on enlève le cône de platine, on le lave avec de l'eau, puis avec de l'alcool, on le dessèche et on le pèse. Si le nickel et le cobalt sont en même temps présents, on dissout les métaux pesés dans aussi peu que possible d'acide azotique, on précipite le cobalt par l'azolite de potassium (page 354), on dissout le précipité dans une quantité d'acide chlorhydrique aussi petite que possible, on évapore pour expulser l'acide azoteux, on étend avec de l'eau, on sursature par l'hydroxyde d'ammonium en léger excès, et de

¹ C. D. Braun recommande, pour la recherche de petites quantités de nickel, le sulfocarbonate de potassium; on remplit à moitié avec de l'eau un verre à expériences, on ajoute deux gouttes du réactif et cinq ou six gouttes d'ammoniaque, et l'on agite, puis on fait tomber directement dans ce liquide quelques gouttes de la solution à essayer; en présence du nickel, les gouttes prennent une coloration rouge rose, qui est surtout évidente à la lumière réfléchie. La réaction convient moins pour le cobalt (*Zeitschrift für anal. Chemie*, t. VII, p. 345). Schweder (dans un travail qui sera mentionné plus loin) a observé à l'aide de cette réaction que la précipitation du nickel n'est jamais tout à fait complète, même lorsqu'on a laissé le courant électrique agir pendant plusieurs jours, mais il ne reste dans la dissolution que des traces à peine sensibles de nickel.

cette dissolution on sépare le cobalt par électrolyse. La précipitation est incomplète lorsque le liquide renferme de grandes quantités de chlorure d'ammonium, comme cela arrive notamment en présence de beaucoup de fer, qui doit être précipité plusieurs fois et redissous. Dans ce cas, avant l'électrolyse, on évapore à siccité et on expulse le chlorure d'ammonium par un chauffage au rouge faible, ou bien on précipite le fer par un léger excès d'hydroxyde d'ammonium, puis, sans filter, on sépare le nickel de la dissolution au moyen de l'électrolyse; la précipitation terminée, on dissout le peroxyde de fer dans aussi peu d'acide chlorhydrique que possible (en chauffant si c'est nécessaire), on précipite de nouveau par l'hydroxyde d'ammonium et l'on fait encore agir le courant électrique. Si la quantité du fer est grande, il vaut mieux le précipiter par le carbonate et l'acétate de sodium. La présence de l'arsenic est sans influence sur la précipitation; de même, le manganèse, qui se sépare en flocons bruns flottant à la surface du liquide, ne donne lieu à aucune difficulté. Au contraire, le zinc, qui est également séparé de la solution ammoniacale par le courant électrique, doit être préalablement éliminé (page 358). La séparation du nickel est favorisée par le sulfate d'ammonium, d'après *George Ph. Schweder*, et par le phosphate d'ammonium, suivant *S. Sheney* et *E. Swallow*. *Schweder*, dans un travail étendu, a décrit toutes les précautions qu'il faut prendre pour la séparation électrolytique du nickel¹; voyez en outre les mémoires de *Wrightson*², de *Riche*³, de *Margaret S. Sheney* et *Ellen Swallow*⁴, et de *Badoureau*⁵.

Marche systématique de l'analyse des minerais et des produits d'usines les plus importants.

1. Minerais.

a. *Minerais sans arsenic* : nickel sulfuré et cobalt sulfuré. — On dissout la substance réduite en poudre fine dans l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium; afin de séparer le soufre qui a pu se précipiter, on filtre sur un filtre desséché à 100° et pesé, on précipite par le chlorure de baryum l'acide sulfurique qui se trouve en dissolution et, après avoir précipité par le chlorure de baryum l'acide sulfurique ajouté en excès, on dose le cobalt et le nickel d'après la page 350.

b. *Minerais contenant de l'arsenic* : nickel arsénio-sulfuré, cobalt gris, smaltine (cobalt arsenical), chloanthite (nickeline blanche), nickel arsenical, pyrite arsénico-cobaltique. — Dans un échantillon particulier, on dose comme précédemment le soufre, qui ne manque jamais, même dans les derniers minéraux. On dissout dans l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium une autre portion de minerai réduite en poudre fine; après expulsion du chlore libre, on ajoute à la solution contenue dans une capsule du sulfite acide de sodium, jusqu'à ce qu'il se dégage une forte odeur d'acide sulfureux, on laisse reposer pendant plusieurs

¹ Berg- und Hüttenmännische Zeitung, t. XXXVI, p. 5, 41, 51.

² Zeitschrift für anal. Chemie, t. XV, p. 303.

³ Comptes rendus, t. LXXXV, p. 226.

⁴ Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1878, p. 41.

⁵ Annales des mines, 1877, p. 257.

heures et on expulse l'acide sulfureux libre en chauffant doucement. On fait ensuite passer pendant longtemps à travers le liquide un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation complète, on laisse digérer à une douce chaleur, jusqu'à disparition de l'odeur d'hydrogène sulfuré, on filtre pour séparer le sulfure d'arsenic précipité et on lave à l'eau froide; dans le liquide filtré, on fait encore passer un courant d'hydrogène sulfuré, afin de s'assurer de la précipitation complète de l'arsenic. On fait tomber le sulfure d'arsenic séché à l'air du filtre dans un gobelet de verre, on traite le filtre par une solution de carbonate de sodium, qui dissout le sulfure d'arsenic resté adhérent, et l'on ajoute cette dissolution au précipité dans le gobelet de verre. En sursaturant par l'acide chlorhydrique, ajoutant un peu de chlorate de potassium et chauffant faiblement, on fait entrer le sulfure d'arsenic en dissolution, puis on précipite l'arsenic sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien, d'après la page 272. Dans le liquide provenant de la filtration du sulfure d'arsenic, on sépare le fer, le nickel et le cobalt comme il a été déjà dit. S'il y a de l'antimoine, ce métal se trouve dans le liquide séparé par filtration de l'arséniate ammoniaco-magnésien (avant la précipitation de l'acide arsénique, on ajoute au liquide de l'acide tartrique); on acidifie la dissolution, on précipite l'antimoine par l'hydrogène sulfuré et on le dose d'après la page 272.

2. *Produits d'usines.* — Cuivre noir, voyez page 277. Matte de cuivre, voyez page 275.

Produits. Nickel. — Le nickel métallique peut contenir du plomb, du cuivre, de l'arsenic, du cobalt, du fer, de l'acide silicique et du charbon. Ces deux derniers corps restent non dissous, lorsqu'on traite le métal par l'acide azotique, et on peut en faire l'essai d'après les méthodes connues. Le plomb, le cuivre et l'arsenic sont précipités par l'hydrogène sulfuré; pour reconnaître la présence de chacun d'eux, on mélange d'abord la solution avec de l'acide sulfurique (précipité blanc noirissant au contact de l'hydrosulfure d'ammonium : plomb), puis on la sursature avec de l'hydroxyde d'ammonium (coloration bleue : cuivre), et enfin on la mélange avec de la mixture de magnésie (précipité blanc, ne se déposant à l'état cristallin qu'au bout de quelque temps, si l'on a affaire à de petites quantités, et qui dans les cas douteux doit être essayé dans l'appareil de *Marsh* : arsenic). Dans le liquide filtré provenant de la séparation du précipité produit par l'hydrogène sulfuré, on recherche, après expulsion de ce dernier par la chaleur, le cobalt au moyen de l'azotite de potassium, le fer (après oxydation) au moyen du sulfocyanure d'ammonium ou de potassium. Pour l'essai relatif au manganèse, on fait bouillir une petite quantité du métal avec de l'acide azotique et du minium; coloration violet rouge : manganèse. Relativement au dosage du nickel pur dans le nickel du commerce, il n'y a rien à ajouter à ce qui a été dit précédemment.

Smalt. — Le smalt est rarement l'objet d'un essai chimique; sa valeur dépend uniquement de la beauté, de la finesse et de l'intensité de coloration de sa poudre, qualités desquelles on se rend compte par voie empirique en comparant le produit avec des échantillons types. Voyez *Balling*, Manuel de l'art de l'essayeur, page 524.

Lors de l'achat de minerais de cobalt grillés (*safre*), on se base sur la teneur

en cobalt pour la détermination de la valeur. Comme les minerais grillés sont généralement difficilement solubles dans les acides, on en fond pendant longtemps dans un creuset en porcelaine une quantité pesée réduite en poudre fine avec quatre fois son poids d'un mélange de carbonate de sodium et d'azotate de potassium. Si l'on épuise par l'eau la masse refroidie, les sulfates, les arsénates et une partie des silicates alcalins entrent en dissolution, tandis que les oxydes métalliques restent avec un peu d'acide silicique. De la solution dans l'acide chlorhydrique, on élimine d'abord les métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré et ensuite on sépare et on dose le fer, le cobalt et le nickel d'après l'une des méthodes mentionnées.

Marche systématique de l'analyse des alliages les plus importants.

1. *Cuivre et nickel (monnaies)*. — L'alliage est dissous dans l'acide azotique, le cuivre précipité par l'hydrogène sulfuré et dosé sous forme de sulfure (page 266). Du liquide filtré on précipite à l'ébullition le nickel par l'hydroxyde de potassium et on le dose sous forme de peroxyde. D'après *Busse*¹, il se précipite très facilement avec le sulfure de cuivre un peu de sulfure de nickel, lorsqu'il n'y a pas une grande quantité d'acide libre; c'est pourquoi *Busse* préfère expulser l'acide azotique par évaporation avec de l'acide sulfurique et précipiter le cuivre par le sulfocyanure de potassium (page 268), d'autant plus que même en présence de zinc, de fer et d'arsenic, le sulfocyanure de cuivre précipité est exempt de ces métaux.

*Herpin*² a indiqué, pour l'analyse électrolytique des alliages de cuivre et de nickel, un appareil particulier dont nous avons donné la description page 264, fig. 97. L'expérience elle-même est effectuée de la manière suivante, d'après *Herpin* : On dissout 1 gr. de l'alliage dans l'acide azotique, on évapore presque jusqu'à siccité, puis on ajoute 4 à 5 C. C. d'acide sulfurique et une quantité d'eau suffisante pour que le liquide occupe un volume de 60 à 70 C. C. La solution est versée dans la capsule de platine, pesée et soumise à l'électrolyse. Lorsque le cuivre s'est déposé, on décante la solution contenant le nickel, on lave la capsule d'abord avec de l'eau, ensuite avec de l'alcool, puis on la dessèche et on la pèse. On chauffe à l'ébullition le liquide renfermant le nickel, on neutralise l'acide en excès avec du carbonate de sodium et on sursature par l'hydroxyde d'ammonium jusqu'à coloration bleue. On verse ensuite la solution dans la capsule de platine et on fait passer le courant jusqu'à séparation complète du nickel (page 355). La présence de petites quantités de plomb et de fer n'est pas nuisible, parce que le plomb en solution acide se dépose au pôle positif sous forme de peroxyde et l'hydroxyde de fer, précipité par l'hydroxyde d'ammonium, flotte dans la liqueur. Le zinc doit au contraire être éliminé avant la précipitation du nickel. Voy. *Balling*, Manuel de l'art de l'Essayeur, p. 514.

2. *Cuivre, zinc et nickel (argentan, maillechort)*. — La séparation du cuivre

¹ *Frésenius*, Zeitschrift für anal. Chemie, t. XVII, p. 60.

² *Bulletin de la Société d'encouragement*, 1874, p. 515.

d'avec le zinc et le nickel est effectuée par l'hydrogène sulfuré ou le sulfocyanure de potassium (pages 279 et 369). Le zinc et le nickel peuvent être séparés par l'une des méthodes suivantes :

α. *Séparation par l'hydrogène sulfuré* (méthode de Brunner¹). — La solution fortement étendue des chlorures ou des acétates (1 gr. des oxydes dissous dans au moins 500 C. C. d'eau) est mélangée avec du carbonate de sodium, jusqu'à ce qu'il se produise un précipité persistant par l'agitation. On redissout celui-ci en ajoutant une goutte d'acide chlorhydrique et l'on fait passer dans la dissolution un courant d'hydrogène sulfuré. Dès que le précipité n'augmente plus, on ajoute quelques gouttes d'une solution étendue d'acétate de sodium (il faut éviter un trop grand excès du réactif et l'échauffement du liquide) et l'on fait de nouveau passer le courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à précipitation complète du zinc. On traite le sulfure de zinc précipité d'après la page 356. De la solution, on peut, après expulsion de l'hydrogène sulfuré, précipiter immédiatement à l'ébullition, par l'hydroxyde de potassium, le nickel sous forme d'hydroxyde, que par calcination on transforme en sesquioxyde.

D'après *Beilstein*², ce procédé ne donne des résultats satisfaisants qu'avec de petites quantités de substance et lorsque la teneur en zinc n'est pas trop grande, mais il ne convient pas pour la séparation de petites quantités de nickel d'avec du zinc en excès (par exemple avec le laiton nickélifère), même en employant une grande quantité de la substance (comme cela est nécessaire dans les analyses exactes d'alliages métalliques), parce que la neutralisation exacte par l'acétate de sodium de l'acide mis en liberté, en évitant un excès du réactif, est difficile à obtenir. On a de meilleurs résultats, en employant l'acide citrique, à la place de l'acide acétique ; de la solution citrique, on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré, tandis que tout le nickel reste en dissolution. *Beilstein* donne les indications suivantes relativement à la séparation du nickel et du zinc. La solution des azotates et des sulfates, suffisamment étendue, est mélangée avec de l'hydroxyde d'ammonium jusqu'à réaction alcaline et ensuite acidifiée avec de l'acide citrique. Dans la solution complètement refroidie on fait passer pendant 5 à 10 minutes un courant d'hydrogène sulfuré, on laisse reposer pendant une demi-heure et, si l'odeur est disparue, on fait encore passer pendant 5 minutes le courant d'hydrogène sulfuré ; on continue ainsi, jusqu'à ce que l'odeur du gaz hydrogène sulfuré ne disparaisse plus. Après la précipitation du zinc, on abandonne le liquide à lui-même dans un lieu frais pendant 24 heures et avec le sulfure de zinc on procède d'après la page 356.

Comme, par suite de la présence de l'acide citrique dans le liquide filtré, le nickel ne peut pas être précipité par l'hydroxyde de potassium, on dose ce métal par voie électrolytique, après expulsion de l'hydrogène sulfuré et sursaturation par l'hydroxyde d'ammonium (page 355) ; si l'on ne veut pas suivre cette méthode, il faut d'abord séparer le nickel par l'hydrosulfure d'ammonium, d'après la page 351, et après dissolution du sulfure de nickel dans l'eau régale le précipiter par l'hydroxyde de potassium.

¹ Voyez aussi *Klaye et Deus*, *Zeitschrift für anal. Chemie*, t. X, p. 190.

² *Berichte der deutschen Chem. Gesellschaft*, t. XI, p. 1715.

β. *Méthode par le cyanure de potassium* (d'après *Woehler*). — On sursature la dissolution avec de l'hydroxyde de potassium et on y fait passer des vapeurs d'acide cyanhydrique pur; on obtient une solution limpide, jaunâtre, de cyanure de potassium et de zinc et de cyanure de potassium et de nickel. On y ajoute (après en avoir séparé par filtration la petite quantité d'hydroxyde de fer qui a pu se précipiter) une solution de sulfure de potassium, qui ne précipite que le zinc sous forme de sulfure. Lorsque le sulfure de zinc s'est déposé, on le sépare par le filtre, on le dissout dans l'acide chlorhydrique et l'on dose le zinc d'après la page 555. On recueille le liquide filtré dans un ballon, on l'évapore à un petit volume, puis on chauffe à l'ébullition avec un peu d'eau régale, et l'on continue à évaporer et à ajouter de l'eau régale jusqu'à disparition de toute odeur d'hydrogène sulfuré et d'acide cyanhydrique (dans le traitement par l'eau régale il se sépare des combinaisons cyaniques de couleur jaune, que l'on isole par filtration); on précipite ensuite le nickel par l'hydroxyde de potassium (page 350). Au lieu de faire passer de l'acide cyanhydrique dans la dissolution, on peut aussi traiter celle-ci par une solution de cyanure de potassium; mais ce dernier doit être pur et fraîchement dissous, il ne faut pas surtout qu'il renferme de sel ammoniacal ou de cyanate de potassium.

γ. *Méthode basée sur la volatilisation du zinc*. — On peut des alliages renfermant du zinc séparer ce métal par volatilisation, en les chauffant au rouge intense dans un courant d'hydrogène; la perte de poids fait connaître la quantité du zinc. *Herpin* dose de cette manière le zinc dans le maillechort et il soumet ensuite à l'électrolyse le bouton restant. Voy. *Balling*, Manuel de l'art de l'Essayeur, p. 516.

10. MERCURE.

Généralités. — Pour effectuer les *essais de mercure par voie sèche*, on chauffe les minerais avec de la chaux, du fer ou des alcalis, et l'on recueille et on pèse le mercure distillé. Mais c'est tout au plus si ces essais assez grossiers donnent des résultats satisfaisants, lorsqu'on emploie de grandes quantités de substance (200 à 3000 grammes) et que la teneur en mercure du minerai est élevée. L'essai par voie sèche, effectué comme il vient d'être dit, ne peut plus être employé dès que les minerais renferment moins de 6 pour 100 de mercure. Dans les cas litigieux et même toutes les fois qu'on ne veut que des résultats approximativement exacts, les *méthodes pondérales*, il est vrai plus compliquées, mais sûres, sont les seules convenables. On a proposé un grand nombre de *méthodes volumétriques* pour le dosage du mercure, mais sans succès, parce que généralement elles exigent que le mercure soit transformé en combinaisons souvent difficiles à obtenir, ainsi que l'absence d'autres métaux et même dans les cas peu nombreux où elles sont applicables, c'est à peine si elles offrent quelques avantages sur les méthodes pondérales. Dans ces derniers temps, on a aussi tenté d'appliquer l'*électrolyse* au dosage du mercure.

Matière première.

Essais de mercure par voie sèche. — Dans une cornue en argile ou mieux en fer, dont le col peut être dévissé, on introduit le minerai réduit en poudre fine (250 à 2500 gr.) avec son poids de flux noir (les fondants alcalins doivent être préférés à la chaux et au fer, parce qu'ils décomposent le cinabre à une plus basse température et s'opposent par suite plus facilement aux pertes par volatilisation) et l'on chauffe dans un fourneau à vent en élevant graduellement la température. Le col de la cornue plonge dans de l'eau contenue dans un vase. Pour refroidir le col, on l'enveloppe dans un morceau de toile humide, dont l'extrémité baigne dans l'eau, de façon qu'elle se maintienne toujours humide; si c'est nécessaire, on favorise encore la réfrigération en versant de temps en temps un peu d'eau froide. On se sert aussi quelquefois comme récipient d'un sac humide que l'on adapte à l'orifice du col de la cornue. Une partie du mercure distillé se rassemble dans l'eau (ou dans le sac), une autre partie se condense sur les parois du col de la cornue. La distillation terminée, on dévisse le col de la cornue, et, en le frappant, puis s'aidant d'une barbe de plume, on fait tomber le mercure qui s'y trouve, pour l'ajouter à celui qui s'est rassemblé dans l'eau. En faisant bouillir celle-ci pendant quelques instants et agitant le vase, on réunit le mercure en un globule, on décante l'eau, puis on verse le mercure dans un creuset de porcelaine taré, à l'aide d'un peu de papier buvard on absorbe l'eau qui surnage et l'on termine la dessiccation en plaçant le creuset contenant le mercure sous une cloche avec de l'acide sulfurique ou du chlorure de calcium; on laisse le creuset sous la cloche, jusqu'à ce que deux pesées consécutives donnent le même poids. Il est évident que pour avoir des résultats utiles il faut faire plusieurs essais.

Lorsqu'on a affaire à des minerais pauvres (contenant moins de 6 pour 100 de mercure), on en traite d'abord une grande quantité (environ 7 kilogr.) par l'acide chlorhydrique, afin d'éliminer le carbonate de calcium, et on fait ensuite digérer le résidu avec de l'eau régale; le mercure entre alors en dissolution sous forme de bichlorure. La solution, qui contient aussi de l'acide azotique, est évaporée au bain-marie dans une capsule de porcelaine à siccité complète (comme dans cette opération un peu de bichlorure est entraîné avec les vapeurs d'eau, une perte de mercure est inévitable) et le résidu est mélangé avec du flux noir. Comme le bichlorure de mercure est encore plus volatil que le sulfure, il faut dans ce cas employer une plus grande quantité de flux noir (trois fois le poids du résidu) et mélanger celui-ci intimement avec le résidu, ce à quoi on arrive facilement en mêlant le flux noir avant l'évaporation complète à la solution fortement concentrée. Le mélange est traité comme précédemment.

Si la matière essayée ne contient pas de soufre (*mercure natif, amalgame*), il est évident qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter des fondants, et alors il est préférable d'effectuer la distillation dans des cornues en verre. Dans la plupart des cas de ce genre, il suffit du reste de peser le résidu et de considérer la perte de poids comme représentant le mercure.

*Méthode d'Eschka*¹. — *Eschka* recommande, notamment pour le dosage du mercure dans les minerais pauvres (jusqu'à 10 pour 100), le procédé suivant, simple en apparence : Le minerai réduit en poudre fine et pesé (1 et 10 gr.) est mélangé intimement à l'aide d'une baguette de verre dans un creuset en porcelaine à bords bien unis avec à peu près la moitié de son poids de limaille de fer (exempte de matières grasses) et le mélange est couvert avec une couche de la même limaille épaisse de $\frac{1}{2}$ à 1 centimètre. On met ensuite sur le creuset un couvercle en or concave et pesé s'adaptant sur le bord du creuset; la cavité de ce couvercle doit être aussi profonde que possible et on la remplit avec de l'eau distillée. Maintenant on chauffe le creuset pendant dix minutes sur une flamme de gaz ou d'alcool; au bout de ce temps, tout le mercure s'est volatilisé et s'est déposé sur la face convexe du couvercle d'or. On enlève ce dernier, on vide l'eau, on lave le dépôt de mercure avec de l'alcool et on dessèche pendant deux ou trois minutes à 100°. L'augmentation de poids du couvercle, refroidi dans l'exsiccateur, indique alors le mercure contenu dans la quantité de matière soumise à l'essai.

Voyez relativement aux méthodes d'essai suivies à *Idria* et dans les usines particulières de la *Basse-Hongrie*, *Balling*, Manuel de l'art de l'Essayeur, page 484.

Méthodes volumétriques. — Des méthodes volumétriques ont été indiquées par *Streng*, *Fr. Mohr*, *Hempel*, *Personne* et *Hannay*². Parmi ces méthodes nous ne mentionnerons que celle de *Hempel*.

On traite le minerai à une douce chaleur par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique (après en avoir éliminé le carbonate de calcium, si celui-ci est en grande quantité), on expulse le chlore libre en chauffant modérément et en ajoutant un peu d'alcool, puis on mélange la liqueur avec une dissolution de protochlorure de fer et d'hydroxyde de potassium. Il se forme alors un précipité de protochlorure de mercure, d'hydrate de sesquioxyde et de protoxyde de fer. On fait entrer en dissolution les combinaisons de fer précipitées en ajoutant de l'acide sulfurique étendu. On lave par décantation avec de l'eau froide un peu acidifiée le précipité, qui maintenant ne se compose plus que de protochlorure de mercure, et, à l'aide de la fiole à jet, on le fait tomber dans un flacon muni d'un bouchon de verre fermant bien. A l'aide d'une burette, on verse un excès d'une solution d'iode titrée et on agite jusqu'à ce que tout se soit dissous, en ajoutant au besoin un peu d'iodure de potassium, $\text{HgCl} + \text{I} + \text{KI} = \text{HgI}^2 + \text{KCl}$. On détermine l'excès de solution d'iode ajouté en sursaturant avec une solution titrée d'hyposulfite de sodium et titrant ensuite avec une solution d'iode (après avoir ajouté un peu d'empois d'amidon). La réduction du bichlorure de mercure en protochlorure au moyen de l'acide phosphoreux serait dans tous les cas plus avantageuse qu'à l'aide du protochlorure de fer et l'hydroxyde de potassium.

Dosage du mercure par la méthode pondérale. — Pour doser le mercure par la méthode pondérale, on le sépare sous forme de métal (par voie sèche ou

¹ *Dingler*, Polytechn. Journal, t. CCIV, p. 47.

² *Poggendorff*, Annal., t. XCII, p. 75; *Mohr*, Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées, 2^e édition française, p. 251; Annal. de chem. u. Pharm., t. LXXXV, p. 287, 317; *Dingler*, Polytech. Journal, t. CLXIX, p. 202; Berichte der deutsch. chem. Gesell., t. VI, p. 270.

par voie humide), sous forme de protochlorure ou de sulfure. Les méthodes basées sur la séparation du mercure à l'état métallique par voie sèche ou sous forme de protochlorure donnent les résultats les plus exacts. La première méthode exige beaucoup de soin; elle doit cependant être préférée lorsqu'il y a en même temps d'autres métaux, dont la séparation d'avec le mercure présenterait des difficultés avec les autres méthodes.

a. Dosage du mercure à l'état métallique.

a. Par voie sèche (méthode de *Rose, Erdmann et Marchand*). — Dans un tube de verre fermé à un bout (fig. 112), analogue à ceux que l'on emploie pour l'analyse organique élémentaire, on introduit d'abord en *ab* une couche de magnésite pulvérisée épaisse de 3 à 5 centimètres, puis en *bc* de la chaux fraîchement cuite, ensuite en *cd* le minerai trituré avec un excès de chaux dans un mortier d'agate chauffé, puis en *de* une nouvelle couche de chaux avec laquelle on a nettoyé le mortier où a été fait le mélange précédent, enfin en *ef* une couche de chaux pure et un tampon d'amiante calciné. On courbe à angle obtus l'extrémité ouverte du tube et on l'étire en pointe; après avoir frappé doucement le tube sur la table, de façon à produire au-dessus de son contenu un canal libre, on le place dans un fourneau à combustion de manière que sa pointe plonge dans de

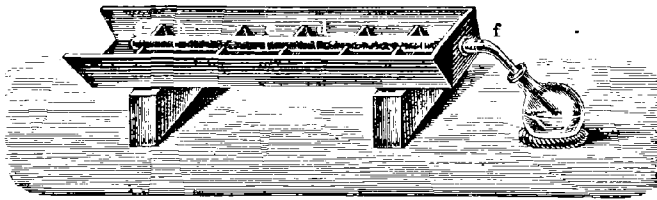


Fig. 112. Appareil pour le dosage du mercure.

l'eau contenue dans un ballon de verre. Le chauffage est conduit de façon à porter d'abord au rouge la chaux contenue dans la partie antérieure du tube, puis on continue de chauffer d'avant en arrière, en élevant peu à peu la température. La décomposition achevée, on porte au rouge la magnésite; l'acide carbonique qui se dégage entraîne dans l'eau le mercure qui se trouve dans le tube. La magnésite peut être remplacée avec avantage par un mélange de carbonate de calcium et de bicarbonate de sodium. La distillation étant achevée, on coupe l'extrémité recourbée du tube en *f*, dans laquelle se trouve toujours un peu de mercure; à l'aide de la fiole à jet, on fait tomber ce dernier dans le ballon et on abandonne celui-ci pendant quelque temps en agitant fréquemment jusqu'à ce que le mercure se soit réuni en un globule, ce que l'on peut accélérer, si c'est nécessaire, en faisant bouillir pendant quelques instants, après avoir ajouté un peu d'acide chlorhydrique. On décante ensuite avec précaution l'eau surnageant le mercure, on verse celui-ci dans un creuset en porcelaine taré; avec un morceau de papier buvard, on absorbe la majeure partie de l'eau adhérente, puis on dessèche dans l'exsiccateur et enfin on pèse.

β. Méthode par voie humide. — On dissout à chaud le minerai dans l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, puis on élimine complètement le

chlore libre en chauffant avec précaution, après addition d'un peu d'alcool ; à la solution, contenue dans un gobelet de verre ou un ballon, on ajoute un excès d'une solution de protochlorure d'étain et l'on chauffe pendant quelques instants à l'ébullition. Le mercure se sépare alors sous forme de globules au fond du vase. Si le mercure ne s'est pas rassemblé en un globule unique après la première ébullition, on décante le liquide, et après addition d'acide chlorhydrique étendu, on fait bouillir encore une fois pendant quelques instants. On recueille, dessèche et pèse le mercure comme il a été dit en α .

Pour faciliter la réunion du mercure en un seul globule, on recommande d'éliminer les traces de matière grasse que peut contenir le vase destiné à recueillir le métal, en lavant celui-ci avec une solution chaude d'hydroxyde de potassium.

Relativement à la séparation du mercure par électrolyse, voyez J.-B. Hannay¹ et F. W. Clarke².

b. Dosage du mercure sous forme de protochlorure. — A la solution exempte d'acide azotique et de chlore libre, contenant le mercure à l'état de bioxyde (de petites quantités d'acide azotique ne sont pas nuisibles, mais le liquide doit être fortement étendu), on ajoute une solution d'acide phosphoreux et on laisse reposer pendant longtemps à froid ou à une très douce chaleur (dans tous les cas la température ne doit pas dépasser 60°, parce que si elle est plus élevée, il se dépose du mercure métallique). On rassemble le protochlorure de mercure précipité sur un filtre desséché à 100° et pesé après refroidissement, on lave à l'eau froide, on dessèche le filtre à 100° et on le pèse.

c. Dosage du mercure sous forme de sulfure. — Dans la solution qui doit contenir le mercure à l'état de bioxyde, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que tout le mercure se soit séparé sous forme de sulfure ; on laisse celui-ci se déposer et on filtre sur un filtre desséché à 120° et pesé ; après avoir laissé sécher à l'air le sulfure de mercure, on dessèche à 120° le filtre avec le précipité et l'on pèse après refroidissement. La solution ne doit pas contenir de corps, tels que le chlore, l'acide azotique et le peroxyde de fer, qui précipitent le soufre de l'hydrogène sulfuré. Si cependant le précipité renferme du soufre, on le fait tomber après lavage du filtre dans une capsule en porcelaine, puis on le fait bouillir avec une solution modérément concentrée de sulfure de sodium et l'on retourne le mélange bouillant sur le même filtre ; si la quantité du soufre n'est pas trop grande, on peut aussi laver le sulfure de mercure sur le filtre avec du sulfure de carbone pur, jusqu'à ce que quelques gouttes du liquide qui passe s'évaporent sans résidu sur un verre de montre. Lorsque le soufre est en grande quantité, il vaut toujours mieux redissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique et un peu de chlorate de potassium, isoler par filtration le soufre précipité, expulser le chlore libre en chauffant modérément, après addition d'un peu d'alcool, et précipiter de nouveau le mercure par l'hydrogène sulfuré.

Marche systématique de l'analyse du minéral le plus important. Cinabre. — Le cinabre est ordinairement mélangé avec de la chaux, de l'argile, du peroxyde de fer et des substances bitumineuses. Après que l'on a éliminé par

¹ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, t. VI, p. 270.

² *Ibid.*, t. XI, p. 409, et BALLING, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, p. 487.

l'acide chlorhydrique la majeure partie de la chaux, on décante la dissolution et l'on traite le résidu par l'acide chlorhydrique et un peu de chlorate de potassium. L'argile, le peroxyde fer et les substances bitumineuses restent. De la dissolution, après oxydation complète du soufre, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, puis le baryum en excès par l'acide sulfurique, et enfin on dose le mercure par l'une des méthodes mentionnées précédemment. Comme il arrive souvent que l'oxydation du soufre demande beaucoup de temps, on se contente généralement de doser le résidu et le mercure. Suivant *F. Gramp*¹, on réussit à oxyder complètement le cinabre en le chauffant dans un tube fermé à 120° avec de l'acide azotique à 1,4 de densité.

Produit. Mercure. — Le mercure présente une surface parfaitement brillante à reflet métallique, et en coulant sur le papier ou la porcelaine, il ne laisse pas de queue noire. Chauffé dans un creuset en porcelaine sous une cheminée tirant bien, il ne doit pas laisser de résidu. S'il en reste un, il peut contenir du zinc, du cuivre, du fer et du plomb, et la présence de ces métaux peut être constatée dans la solution azotique au moyen des réactions que l'on connaît. On peut déterminer facilement la quantité des matières étrangères en chauffant le mercure au milieu d'un courant d'hydrogène ou dans un petit ballon de verre dont le col est étiré en une pointe que l'on ferme à la lampe une fois l'expérience terminée. Pour volatiliser le mercure, il ne faut pas chauffer trop fortement et n'élever la température que graduellement, parce que, sans cette précaution, de petites quantités d'autres métaux sont entraînées mécaniquement. On reconnaît la présence du bioxyde de mercure en traitant le métal à froid par l'acide chlorhydrique. Le mercure pur n'agit pas sur l'acide chlorhydrique, tandis que s'il renferme de l'oxyde, celui-ci entre en dissolution.

Frésenius a indiqué une marche systématique pour l'analyse complète du mercure².

II. BISMUTH.

Matière première. Généralités. Essai qualitatif. — Les solutions azotiques ou chlorhydriques du bismuth traitées par l'eau donnent, comme on le sait, un précipité blanc; mais comme les solutions de l'antimoine donnent aussi avec l'eau un précipité blanc, il faut, pour être sûr que l'on a bien affaire à du bismuth, traiter par l'hydrosulfure d'ammonium le précipité produit par l'hydrogène sulfuré, dissoudre le résidu dans l'eau régale et, après avoir éliminé la majeure partie de l'acide libre par évaporation ou l'avoir neutralisée avec du carbonate de sodium, précipiter par l'eau. D'après *v. Kobell*³, on peut, de la manière suivante, reconnaître avec une grande netteté la présence du bismuth dans un minerai ou un alliage : on traite comme à l'ordinaire au chalumeau sur le charbon la substance à essayer avec un mélange à parties égales d'iodure de potassium et de fleur de soufre (si la substance contient déjà du soufre en quan-

¹ Journal für practk. Chemie, neue Folge, t. XI, p. 77.

² Zeitschrift für anal. Chem., t. XI, p. 343.

³ *Ibid.*, t. XI, p. 314.

tité suffisante, on n'emploie que de l'iodure de potassium). Un enduit d'iodure de bismuth coloré en rouge écarlate intense et très volatil révèle immédiatement des traces du métal, qu'il serait impossible de découvrir à l'aide des réactions jusqu'à présent connues.

Dosage du bismuth dans les minerais. — Il n'existe pas pour le dosage du bismuth une méthode répondant à toutes les exigences, qui soit d'une exécution facile et donne en même temps des résultats exacts. Fréquemment, on se borne à déterminer la teneur approximative du minerai en le soumettant simplement à la liqutation (opération analogue au procédé usité pour l'extraction en grand du bismuth). Si le bismuth est combiné au soufre, on fait aussi des essais par fusion avec du flux noir et du borax (en procédant comme pour les essais de plomb); mais alors on obtient généralement un bouton de bismuth impur, dont la teneur réelle en métal ne peut être déterminée qu'à l'aide de la voie sèche, de sorte qu'en pareil cas (si l'on ne veut pas en même temps doser d'autres métaux: argent, plomb, nickel, cobalt, etc.), il vaut mieux avoir immédiatement recours à l'analyse pondérale. Dans les essais docimasiques pour nickel et cobalt de produits contenant du bismuth (voyez page 345), on obtient un culot de plomb, qui contient le bismuth, dont on doit aussi déterminer la quantité par voie humide. Relativement aux *Essais docimasiques*, voy. *Balling*, Manuel de l'art de l'Essayeur, page 528¹.

Dosage pondéral du bismuth. — Le bismuth est séparé de ses dissolutions sous forme de carbonate et ensuite pesé à l'état d'oxyde, ou bien on le précipite sous forme d'oxychlorure (chlorure basique), que l'on réduit à l'état métallique.

Dosage du bismuth à l'état d'oxyde. — A la solution acide on ajoute du carbonate d'ammonium en excès et l'on chauffe pendant longtemps au bain-marie; tout le bismuth se précipite sous forme de carbonate. On sépare celui-ci par filtration, on le lave avec de l'eau additionnée d'un peu de carbonate d'ammonium, et par calcination on le transforme en oxyde de bismuth (on incinère le filtre à part, puis on humecte la cendre avec de l'acide azotique, on la dessèche et on la calcine). La dissolution ne doit contenir ni acide chlorhydrique ni acide sulfurique, parce que, autrement, il se précipite des chlorures et des sulfates basiques, que le carbonate d'ammonium ne décompose pas ou seulement très difficilement.

Dosage du bismuth sous forme métallique. — On étend la solution chlorhydrique avec de l'eau; il se précipite de l'oxychlorure de bismuth, qu'on laisse déposer, qu'on filtre et qu'on lave avec de l'eau froide. Si le bismuth est en solution azotique, on expulse la majeure partie de l'acide azotique en chauffant la liqueur avec de l'acide chlorhydrique, ou bien, si l'acide azotique est en trop grand excès, on le neutralise par l'hydroxyde d'ammonium ou le carbonate de sodium, on ajoute une solution de chlorure de sodium et on étend avec de l'eau. Après dessiccation, on introduit le filtre avec le précipité dans un grand creuset de porcelaine, on chauffe jusqu'à ce que le filtre soit incinéré et l'on fond le résidu avec cinq fois son poids de cyanure de potassium du commerce; en traitant la

¹ Voyez aussi *Hugo Tamm*, Dokimatische Scheidung der Wismuth vom Kupfer, Arsen, Blei und Antimon, *Dingler*, Polyt. Journal, t. CCIV, p. 368.

masse par l'eau, le bismuth reste sous forme métallique. On décante la dissolution, on lave plusieurs fois à l'eau bouillante, puis avec de l'alcool, et l'on pèse après dessiccation à 100° ou dans l'exsiccateur. Si, après le traitement de la masse fondue par l'eau, il reste avec le métal des particules noires, il faut recommencer encore une fois la fusion avec le cyanure de potassium.

Séparation du bismuth d'avec d'autres métaux. — Dans les essais des minerais ou des produits d'usines pour bismuth, il est souvent nécessaire de séparer ce métal d'avec le plomb, le cuivre, l'argent, le nickel et le fer.

Séparation du bismuth d'avec le plomb. — D'après *Rose*, on procède de la manière suivante : On évapore à un petit volume la solution des deux métaux et l'on ajoute une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour que tout le bismuth reste en dissolution et que le liquide ne soit plus troublé par l'addition d'une petite quantité d'eau. On ajoute ensuite de l'acide sulfurique et un peu d'alcool, on agite bien, puis on laisse reposer, jusqu'à ce que le chlorure du précipité se soit transformé en sulfate et se soit complètement déposé. On rassemble le sulfate de plomb sur un filtre pesé (p. 286), et on le lave d'abord avec de l'alcool, auquel on a ajouté un peu d'acide chlorhydrique, puis avec de l'alcool pur. Du liquide filtré on précipite le bismuth sous forme d'oxychlorure en ajoutant une grande quantité d'eau, et on traite le précipité d'après la page 366. Mais cette méthode exige beaucoup d'attention, parce que le sulfate de bismuth, surtout une fois qu'il s'est séparé, est difficilement soluble dans l'eau ; c'est pourquoi il faut toujours, après la pesée, s'assurer de la pureté du sulfate de plomb. Dans beaucoup de cas on devrait préférer la méthode suivante : On précipite le plomb sous forme de chlorure en ajoutant de l'alcool (à 80 pour 100) à la solution pas trop étendue, fortement acidifiée par l'acide chlorhydrique ; on rassemble le chlorure de plomb sur un filtre desséché et pesé, on le lave d'abord avec de l'alcool chargé d'acide chlorhydrique et ensuite avec de l'alcool pur et du liquide filtré, dont la majeure partie de l'acide chlorhydrique en excès a été neutralisée par l'hydroxyde d'ammonium, on précipite le bismuth par l'eau sous forme d'oxychlorure.

Séparation du bismuth d'avec l'argent. — Cette séparation s'effectue à l'aide de l'acide chlorhydrique d'après la méthode que l'on connaît.

Séparation du bismuth d'avec le cuivre. — Le bismuth est précipité par un excès de carbonate d'ammonium (page 366), tandis que le cuivre reste en dissolution ou se dissout dans l'excès du réactif. Lorsqu'il y a beaucoup de bismuth, il est nécessaire de redissoudre le précipité dans l'acide azotique et de précipiter de nouveau par le carbonate d'ammonium, jusqu'à ce que ce dernier ne produise plus de coloration bleue. Des liquides filtrés réunis, préalablement sursaturés par l'acide chlorhydrique, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré et on le dose à l'état de sulfure d'après la page 266. Si la solution contient de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique, on réduit le précipité de bismuth à l'état métallique au moyen du cyanure de potassium, d'après la page 366. On peut aussi, après addition d'acide chlorhydrique, séparer d'abord le bismuth sous forme d'oxychlorure, évaporer le liquide filtré et précipiter ensuite le cuivre par l'hydrogène sulfuré.

Séparation du bismuth d'avec le nickel, le cobalt et le fer. — De la solution acide

on précipite le bismuth par l'hydrogène sulfuré ; on filtre pour séparer le précipité, qui peut aussi contenir les combinaisons sulfurées des métaux mentionnés précédemment. Après dessiccation, on le fait tomber dans un gobelet de verre, on incinère le filtre, on ajoute la cendre au précipité et on traite celui-ci par l'acide azotique. Le dosage du bismuth et sa séparation d'avec les autres métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré sont effectués d'après la page 366. Dans le liquide filtré on sépare et on dose le fer, le nickel et le cobalt d'après la page 350.

La méthode suivante, quoique un peu compliquée, est celle qui convient le mieux pour la séparation du bismuth d'avec les métaux nommés précédemment, et elle est en même temps d'une application plus générale : De la solution azotique on précipite, par l'hydrogène sulfuré, le bismuth avec le cuivre, le plomb et l'argent, on rassemble le précipité sur un filtre desséché à 100° et pesé, puis on le pèse avec ce dernier, après une nouvelle dessiccation à 100°. On introduit ensuite dans un tube à boule (fig. 99, page 272) tout ce qu'on peut détacher du filtre et on pèse celui-ci, après l'avoir de nouveau desséché à 100°, afin de savoir combien on a pris du précipité. On décompose par le chlore les sulfures métalliques contenus dans le tube à boule, d'après la page 271 ; le bismuth passe sous forme de chlorure dans le récipient, qui renferme de l'eau acidifiée avec de l'acide chlorhydrique, et il est précipité de la dissolution sous forme d'oxychlorure. Les chlorures métalliques qui restent sont séparés et dosés d'après la page 272. Il faut éviter de chauffer trop fortement, car autrement il se volatilise un peu de chlorure de plomb, mais le chauffage doit être continué pendant un temps suffisant pour que tout le chlorure de bismuth passe dans le récipient. Les alliages peuvent être décomposés directement par le chlore ; cependant, comme ils sont généralement facilement fusibles, et que la masse fondue n'est que difficilement attaquée par le chlore, il faut laisser agir ce gaz pendant un temps assez long.

Méthodes volumétriques. — Des méthodes volumétriques pour le dosage du bismuth ont été indiquées par *Muir*¹, *Fleischer*² et *Buisson*³.

Produit. Bismuth. — Le bismuth métallique est rarement pur ; cependant le bismuth qui se rencontre dans le commerce ne renferme généralement que de petites quantités d'autres métaux. Les substances étrangères que l'on y trouve le plus ordinairement sont l'argent, le plomb, le cuivre, l'arsenic, le fer, le nickel (le cobalt) et le soufre. Pour la recherche (*qualitative*) de ces corps, on dissout le métal dans l'acide azotique, on précipite par l'eau la majeure partie du bismuth sous forme d'azotate basique et on sursature le liquide filtré par le carbonate d'ammonium, après l'avoir évaporé, puis chauffé à l'ébullition, afin d'oxyder le fer et l'acide arsénieux ; avec un peu de bismuth, se précipitent le plomb et le fer (ainsi qu'une partie de l'arsenic), que l'on recherche à l'aide des réactions propres à ces métaux. Au liquide filtré on ajoute de l'acide chlorhydrique ; s'il se forme un précipité blanc, c'est l'indice de la présence de l'argent. Mais la quantité de l'argent est généralement si faible, que ce métal ne peut pas être découvert par voie humide. Après sursaturation par l'hydroxyde d'ammonium, on ajoute de la mixture

¹ Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, t. XI, p. 280, t. X, p. 2051 et 2243.

² *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, édition française, traduite par L. GAUTIER, p. 107.

³ *Moniteur scientifique*, 1873, p. 900.

de magnésie, qui donne naissance (au bout de quelque temps seulement, si la quantité de l'arsenic est petite) à un précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien, que dans les cas douteux on essaie à l'aide de l'appareil de *Marsh*. Dans le liquide filtré qui, en présence de cuivre, est coloré en bleu (les solutions ammoniacales de nickel ne sont colorées que lorsqu'elles ont une concentration suffisante), on peut facilement découvrir le cuivre et le nickel. On reconnaît le soufre en ajoutant à la solution primitive de l'azotate de baryum.

Pour déterminer la *quantité* des éléments étrangers contenus dans le bismuth, on procède de la manière suivante :

1° En l'absence d'arsenic, on fait passer dans la solution azotique un courant d'hydrogène sulfuré ; les combinaisons sulfurées de l'argent, du plomb, du cuivre et du bismuth sont ainsi précipitées, et on les sépare et les dose comme il a été dit précédemment. Dans le liquide filtré, on sépare et on dose le fer et le nickel d'après la page 350.

2° En présence d'arsenic, on évapore à siccité au bain-marie la solution azotique et l'on fond la masse sèche dans un grand creuset de porcelaine avec 3 parties de carbonate de sodium et 5 parties d'azotate de potassium. Après traitement de la masse fondue par l'eau, il reste tous les oxydes, qu'après dissolution dans l'acide azotique on sépare et on dose comme en 1°. L'arsenic se trouve dans la dissolution sous forme d'acide arsénique et on l'en précipite par la mixture de magnésie.

On dose le soufre dans un échantillon particulier, en dissolvant celui-ci dans l'acide azotique et précipitant l'acide sulfurique formé à l'aide de l'azotate de baryum.

Alliage d'étain, de plomb et de bismuth (métal de Rose). — Dans un grand ballon, on décompose par l'acide azotique l'alliage réduit en poudre, on sursature par l'hydroxyde d'ammonium et l'on ajoute un grand excès d'une solution concentrée d'hydrosulfure d'ammonium jaune, à laquelle on mélange, si c'est nécessaire, un peu de fleur de soufre. On abandonne à lui-même pendant un jour à une douce température le ballon incomplètement bouché, puis on chauffe pendant quelques instants à l'ébullition et on filtre pour séparer les sulfures métalliques précipités ; on lave avec de l'eau froide, à laquelle on ajoute de temps en temps un peu d'hydrosulfure d'ammonium. La solution, qui contient l'étain sous forme de sulfure (Sn S^2), est sursaturée dans un gobelet de verre avec de l'acide sulfurique étendu, puis abandonnée à elle-même dans un lieu chaud jusqu'à disparition de l'odeur d'hydrogène sulfuré ; le sulfure d'étain est ensuite séparé par filtration. Ce dernier étant encore humide, on le chauffe avec le filtre dans un grand creuset en porcelaine, que l'on couvre d'abord et qu'ensuite on découvre, puis on humecte le contenu du creuset avec de l'acide azotique et après évaporation de ce dernier on calcine fortement ; afin d'éliminer les petites quantités d'acide sulfurique que peut contenir le résidu, on calcine encore faiblement après addition d'un peu de carbonate d'ammonium. Le sulfure d'étain est maintenant transformé en acide stannique (SnO^2), que l'on pèse. Après dessiccation, on introduit les sulfates métalliques dans un gobelet de verre ou une capsule, on incinère le filtre, on ajoute la cendre et on oxyde par l'acide azotique. Le plomb et le bismuth sont séparés d'après la page 367.

S'il y a du cadmium (alliage de *Wood*), ce métal se trouve dans le liquide provenant de la séparation du bismuth par filtration et on le précipite par l'hydrogène sulfuré (p. 339).

En présence de petites quantités de cuivre, on emploie, à la place de l'hydrosulfure d'ammonium, du sulfure de sodium.

12. ÉTAIN.

Généralités. — Malgré leur inexactitude, les *essais d'étain par voie sèche* sont généralement employés lorsqu'il s'agit de l'achat de *minerais* (étain oxydé, cassitérite), et cela surtout parce que les propriétés de l'étain obtenu permettent de juger de la qualité du métal que donnera le traitement en grand et qu'en même temps elles ont une grande influence sur le prix que le minerai doit être payé. La voie sèche n'est pas applicable aux *alliages d'étain* et aux *produits d'usines* (alliages de l'étain avec le fer, le plomb, le tungstène, le cobalt et l'arsenic, scories d'étain). Pour le dosage exact, la *méthode pondérale* est la seule qui puisse être employée, notamment en présence d'autres métaux. On a proposé un grand nombre de *méthodes volumétriques*, mais il en est peu qui donnent des résultats satisfaisants. On les emploie généralement pour les analyses de l'étain ou des préparations d'étain.

Matière première. Essais par voie sèche. (Voy. *Balling*, Manuel de l'art de l'essayeur, page 488.)

a. *Méthode allemande.* — Dans un creuset en argile réfractaire on introduit 5 gr. du minerai mélangés intimement avec 1 gr. de poudre de charbon; on met par-dessus 12 à 15 gr. de flux noir (ou un mélange de carbonate de potassium et de farine) et 1 à 1,5 gr. de verre de borax, on couvre le tout avec du sel marin décrépité et un petit morceau de charbon et, pendant trois quarts d'heure à une heure, on chauffe le creuset au rouge blanc commençant dans un fourneau à vent, en élevant peu à peu la température. Lorsque le creuset est suffisamment refroidi, on sépare le culot de la scorie et on le pèse. Cette dernière contient généralement, disséminés dans sa masse, quelques grains d'étain; c'est pourquoi il faut broyer la scorie et en séparer l'étain par lévigation et tamisage. Afin d'éviter la scorification de l'étain, il est convenable, avant de former le lit de fusion, de réduire le minerai en chauffant au rouge intense avec 1/5 de poudre de charbon de bois.

b. *Méthode anglaise.* — On mélange 25 gr. du minerai avec le même poids de poudre d'anthracite, puis avec un peu de borax et de spath fluor, et l'on fond le mélange dans un creuset de graphite au fourneau à vent pendant une demi-heure, en remuant la masse avec une tige de fer, lorsqu'elle est en fusion. On coule l'étain fondu dans un creuset et l'on rassemble les grains de métal restés dans la scorie en broyant celle-ci et procédant ensuite comme il a été dit précédemment.

Afin de faciliter la réunion de l'étain en un culot, *Winkler*¹ a proposé de réduire en même temps que l'étain une quantité pesée de cuivre. On obtient alors un culot

¹ Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1864, p. 17.

de cuivre et d'étain, dont le poids, après déduction de la quantité du cuivre ajouté, fait connaître la teneur en étain. Pour effectuer l'essai, on mélange 5 gr. du minerai avec 5 gr. d'oxyde de cuivre; on charge le mélange dans un creuset, sans mêler, comme en *a*, le minerai et le fondant. On détermine la teneur de l'oxyde de cuivre en cuivre métallique, en faisant en même temps un essai, dans lequel on, on fond 5 gr. de bioxyde de cuivre avec le même flux.

Le procédé de *Levol*¹ a aussi pour but de faciliter la réunion de l'étain en un seul culot. On mélange 2 gr. du minerai avec 1/5 de poudre de charbon de bois, puis on chauffe le mélange au rouge intense pendant une demi-heure dans un fourneau à moufle; on verse ensuite sur la masse 1/5 de cyanure de potassium pulvérisé exempt de sulfate de potassium, et l'on chauffe encore pendant cinq minutes; l'étain se rassemble en un culot et il en résulte une scorie à peu près sans étain.

Si, comme cela a lieu le plus ordinairement, les minerais contiennent beaucoup de substances terreuses, il faut d'abord éliminer celles-ci par lévigation, afin d'empêcher la scorification de l'étain. La lévigation est souvent la seule méthode d'essai employée pour se rendre compte de la qualité du minerai, et elle est alors effectuée dans la mine même ou dans les ateliers de préparation préliminaire.

En présence d'autres métaux (bismuth, tungstène) ou de combinaisons sulfurées (pyrite de fer, pyrite arsenicale, pyrite de cuivre, blende, sulfure de molybdène), l'emploi de la voie sèche présente certaines difficultés. On cherche à surmonter celles-ci en grillant bien le minerai, puis éliminant par chauffage avec de l'acide chlorhydrique les oxydes formés, et répétant encore une fois ces opérations. Il est évident que de cette façon les oxydes ne sont pas complètement éliminés. L'acide tungstique n'est même pas attaqué, mais il est scorifié ultérieurement, et d'ailleurs la teneur en métaux étrangers est généralement si faible, que la présence de ceux-ci n'exerce que peu d'influence sur l'exactitude du résultat. Lors du deuxième grillage, si l'on ajoute à la masse un peu de poudre de charbon, il faut faire attention à ce que de l'étain ne soit pas réduit. Suivant *Levol*², on peut aussi traiter directement par l'eau régale et essayer le résidu pour étain. Si, lors du traitement par l'eau régale, il se sépare beaucoup de soufre, il faut éliminer celui-ci en grillant le résidu. S'il y a de l'acide tungstique, le mieux est de chauffer le minerai dans le four à moufle avec huit à douze fois son poids de bisulfate de potassium. On élève peu à peu la température, et l'on chauffe jusqu'à ce que tout le minerai soit décomposé. En faisant ensuite bouillir la masse fondue refroidie avec de l'eau chargée d'acide chlorhydrique, il reste l'acide stannique, l'acide silicique et l'acide tungstique, qu'on lave à l'eau bouillante. Après avoir éliminé l'acide tungstique par digestion avec de l'hydroxyde d'ammonium, on essaie le résidu comme à l'ordinaire.

Dans la plupart des cas il est convenable de combiner la voie sèche avec la voie humide, en oxydant par l'acide azotique le culot d'étain obtenu et dosant l'acide stannique d'après la page 376.

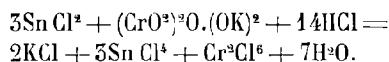
Méthodes volumétriques. — Toutes les méthodes volumétriques supposent que l'étain est en dissolution sous forme de protochlorure. A cet effet, le métal

¹ *Polyt. Centralblatt*, 1857, p. 466.

² *Ibid.*

est dissous à l'ébullition, sans aucune préparation préliminaire, dans l'acide chlorhydrique au milieu d'un courant d'acide carbonique, afin d'éviter l'oxydation du protochlorure d'étain. Des dissolutions de l'étain, quelle que soit leur forme (les solutions alcalines sont rendues acides par l'acide chlorhydrique), on précipite l'étain par le zinc métallique et comme précédemment on le dissout dans l'acide chlorhydrique au milieu d'un courant d'acide carbonique. (Lorsqu'on a à essayer le protochlorure d'étain du commerce (sel d'étain), il est aussi nécessaire, si l'on veut doser la quantité totale de l'étain, de précipiter d'abord celui-ci à l'état métallique, puis de le redissoudre dans l'acide chlorhydrique, parce que même au bout de peu de temps le sel solide contient déjà de grandes quantités de bichlorure d'étain). Les méthodes volumétriques les plus employées sont les suivantes :

a. *Méthode par le bichromate de potassium.* — L'action du protochlorure d'étain sur le bichromate de potassium est indiquée par l'équation suivante :



Dans la solution de protochlorure d'étain additionnée d'iodure d'amidon, on fait couler une solution de bichromate de potassium, jusqu'à ce qu'il se produise une coloration bleue. Le chlorure de chrome qui prend naissance colore promptement le liquide en vert ; la réaction finale est cependant facile à saisir. La méthode se distingue par sa simplicité, mais les résultats qu'elle donne ne répondent qu'à un petit nombre d'exigences, et ils sont beaucoup influencés par la dilution des liqueurs et leur plus ou moins d'acidité.

b. *Méthode par le permanganate de potassium*¹. — A la solution de protochlorure d'étain fraîchement préparée on ajoute une solution de perchlorure de fer en excès, on chauffe à l'ébullition, on étend avec de l'eau bouillie refroidie et l'on détermine la quantité du protochlorure de fer formé, à l'aide d'une solution titrée de caméléon ($\text{Sn Cl}^2 + \text{Fe}^2 \text{Cl}^6 = \text{Sn Cl}^4 + 2\text{Fe Cl}^3$). Par une expérience particulière, on détermine la quantité de solution de caméléon qui est nécessaire pour colorer en rouge une égale quantité d'eau colorée par du perchlorure de fer, et de la quantité employée on retranche les centimètres cubes nécessaires pour cela. Comme le titrage du fer en solution chlorhydrique avec la solution de caméléon ne donne pas de résultats exacts, il est nécessaire d'effectuer la fixation du titre exactement dans les mêmes conditions que l'essai (les liqueurs doivent être diluées et acidifiées de la même manière).

On peut aussi dissoudre directement l'étain métallique en le chauffant doucement avec la solution concentrée du perchlorure de fer acidifiée avec de l'acide chlorhydrique et déterminer la quantité du protochlorure de fer formé ; l'étain se dissout, sans que de l'hydrogène soit mis en liberté, d'après l'équation suivante : $\text{Sn} + 2\text{Fe}^2 \text{Cl}^6 = \text{Sn Cl}^4 + 4\text{Fe Cl}^3$.

Lorsqu'on a affaire à des alliages d'étain et de fer (scories dures), il faut, après dissolution dans l'acide chlorhydrique, précipiter l'étain par le zinc et le redissoudre après lavage.

¹ Löwenthal, Journ. für prakt. Chemie, t. LXXVI, p. 484; Stromeyer, Annal. Chem. und Pharm., t. CXVII, p. 261.

d. *Méthode de Lenssen.* — Suivant *Lenssen*¹, le protochlorure d'étain en solution alcaline peut être titré directement par la solution d'iode, et cette méthode doit être considérée comme la meilleure. A la solution un peu étendue (contenant 0,1 à 0,2 gr. d'étain), on ajoute en agitant un excès d'un mélange de 1 partie de sel de Seignette (tartrate de sodium et de potassium), et de 3 parties de bicarbonate de sodium dissous dans aussi peu d'eau que possible, puis un peu d'empois d'amidon, et l'on titre jusqu'à coloration bleue avec une solution d'iode, dont 100 C. C. = 0,95 gr. d'iode.

De nouvelles méthodes volumétriques pour le dosage de l'étain ont été proposées récemment par *H. Pellet* et *A. Allart*², *Goppelsröder*³ et *Scheurer-Kestner*⁴.

Méthodes pondérales.

a. *Première méthode.* — Dans un creuset en porcelaine on mélange la substance réduite en poudre fine avec 3 parties de carbonate de sodium déshydraté et 3 parties de soufre, puis on fond la masse pendant longtemps, après avoir couvert le creuset. Après refroidissement, on chauffe la masse fondue avec une grande quantité d'eau; l'étain entre en dissolution sous forme de sulfure d'étain et de sodium, tandis que le sulfure de fer reste (et éventuellement les combinaisons sulfurées d'autres métaux électropositifs). On sépare par le filtre le sulfure de fer et on le lave avec de l'eau chargée de sulfure de sodium. Si le fer doit être dosé, on calcine le sulfure de fer, après dessiccation, dans un creuset ouvert; le sulfure est ainsi transformé en peroxyde, que l'on pèse. Si la quantité du fer est considérable, il faut dissoudre le sulfure de fer dans l'acide chlorhydrique; on précipite ensuite la dissolution par l'hydroxyde d'ammonium, après avoir expulsé l'hydrogène sulfuré par évaporation et oxydé le fer en faisant bouillir les liqueurs avec quelques cristaux de chlorate de potassium. Si avec le fer il y a d'autres sulfures métalliques, il faut, dans ce cas, redissoudre le précipité. Dans la dissolution, on sépare et on dose les métaux d'après les méthodes dont il a déjà été question.

On sursature par l'acide sulfurique le liquide provenant de la filtration des sulfures métalliques et, d'après la page 369, on transforme le sulfure d'étain qui se précipite en acide stannique, que l'on pèse. L'arsenic et le tungstène, s'ils sont présents, entrent en dissolution en même temps que l'étain sous forme de sulfures, et ils sont précipités par l'acide sulfurique. On rassemble ensuite les sulfures métalliques sur un filtre desséché à 100° et taré, on les pèse dans les mêmes conditions, après dessiccation on fait tomber dans un creuset en porcelaine taré tout ce que l'on peut détacher du filtre, et on calcine en faisant passer à travers le couvercle perforé un courant d'hydrogène sulfuré sec. Le sulfure d'arsenic se volatilise, tandis que le sulfure d'étain et le sulfure de tungstène restent. En humectant ces derniers avec de l'acide azotique et chauffant doucement, on les transforme en oxydes, que l'on pèse. Si l'on chauffe à plusieurs reprises avec du chlorure d'ammonium, l'étain se volatilise sous forme de chlorure; il

¹ Journal. für prakt. Chemie, t. LXXVII, p. 200; BALLING, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, p. 492,

² *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVII, p. 438; BALLING, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, p. 492.

³ *Dingler, Polytechn. Journal*, t. CCXIV, p. 148.

⁴ *Comptes rendus*, t. LII.

reste l'acide tungstique, que l'on pèse. Si la quantité de l'arsenic doit être déterminée, le chauffage au milieu du courant d'hydrogène sulfuré n'est pas effectué dans un creuset de porcelaine mais dans un tube à boule, comme celui qui sert pour les décompositions par le chlore (fig. 99, p. 272). L'autre tube est recourbé à angle droit, et il conduit le sulfure d'arsenic qui se dégage dans un récipient contenant de l'hydroxyde d'ammonium. De la solution ammoniacale on précipite l'arsenic par l'acide sulfurique étendu sous forme de sulfure, que l'on dissout dans l'eau régale. L'acide arsénique entré en dissolution est ensuite, après sursaturation par l'hydroxyde d'ammonium, précipité par la mixture de magnésium sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien. On fait tomber dans un creuset de porcelaine taré les sulfures métalliques restés dans le tube à boule et on les traite comme précédemment.

On peut aussi, suivant *Talbot*¹, séparer l'étain et le tungstène en fondant les oxydes avec cinq fois leur poids de cyanure de potassium; en traitant la masse par l'eau, l'étain reste à l'état métallique, tandis que le tungstate de potassium entre en dissolution. On pèse le premier tel quel. Pour déterminer la quantité du tungstène, on évapore la solution à siccité avec de l'acide sulfurique, on traite la masse sèche par l'eau, on sépare par le filtre l'acide tungstique jaune et on le calcine après lavage. S'il reste un peu d'acide tungstique en dissolution, on peut le séparer en évaporant encore une fois la liqueur à siccité, et traitant ensuite la masse sèche comme il vient d'être dit.

Dans ce procédé, on néglige l'acide silicique, dont le dosage est généralement sans intérêt; une partie est mélangée avec les sulfures métalliques, une autre se trouve dans la dissolution du sulfure d'étain sous forme de silicate alcalin, de sorte que dans toutes les précipitations il ne faut pas oublier qu'il peut y avoir de l'acide silicique.

Dans un grand nombre de cas, notamment lorsqu'on a affaire à des minerais de composition assez compliquée, il est préférable d'éliminer complètement ou en grande partie les métaux étrangers, en faisant d'abord bouillir la substance avec de l'eau régale ou la fondant avec du bisulfate de potassium (on sépare l'acide tungstique du résidu en traitant celui-ci par l'hydroxyde d'ammonium); on fond ensuite le résidu avec du carbonate de sodium et du soufre.

b. *Deuxième méthode.* — Lorsque le minerai ne contient pas d'autres métaux que l'étain et un peu de fer, ou qu'il a été préalablement débarrassé des autres métaux par ébullition avec de l'eau régale, ou par fusion avec du bisulfate de potassium, on peut aussi déterminer la teneur en étain en calcinant fortement dans un creuset de porcelaine, au milieu d'un courant d'hydrogène, le minerai en poudre fine; l'acide stannique et l'oxyde de fer sont ainsi réduits à l'état métallique. Comme cette réduction est toujours un peu difficile, il faut calciner plusieurs fois l'étain dans le courant d'hydrogène et le peser jusqu'à ce que le poids demeure invariable. Si le minerai ne contient pas de fer, on calcule immédiatement avec la perte de poids la teneur en étain. S'il y a du fer, il faut en déterminer la quantité et, lors du calcul, retrancher la perte de poids qu'éprouve la quantité correspondante de peroxyde de fer calcinée dans le courant

¹ Beritche der deutschen chem. Gesellschaft, t. IV, p. 279.

d'hydrogène. On dissout la masse réduite dans l'acide chlorhydrique, on sursature la dissolution par l'hydroxyde d'ammonium, on ajoute de l'hydrosulfure d'ammonium jaune concentré, mélangé avec un peu de fleur de soufre. Après une longue digestion à une température modérée, on fait bouillir le liquide pendant quelques instants, puis on filtre pour séparer le sulfure de fer, dont on détermine la quantité d'après la page 372. Il est évident que l'on peut aussi, pour contrôler l'expérience, doser l'étain dans le liquide filtré, en le précipitant par l'acide sulfurique et transformant en acide stannique le sulfure d'étain précipité (d'après la page 369).

Marche systématique de l'analyse des produits d'usine les plus importants. — Scories d'étain. — Ce sont des silicates des bases ordinaires, mais elles contiennent, en outre, de l'acide stannique et de l'étain métallique disséminé dans leur masse. Ce dernier est éliminé par lévigation. On fait bouillir le reste avec de l'eau régale; de la dissolution on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré sous forme de sulfure (SnS^2) et l'on transforme celui-ci en acide stannique d'après la page 369.

Produit. Étain. — L'étain peut contenir du fer, du plomb, du cuivre, du zinc, du bismuth, de l'arsenic, de l'antimoine et du tungstène. Pour la recherche (*qualitative*) de ces métaux, on dissout d'abord l'étain dans de l'acide azotique assez concentré qui les oxyde tous; cependant le fer, le plomb, le cuivre, le zinc, le bismuth, l'arsenic, des traces d'antimoine (ainsi que d'étain et de tungstène) entrent seuls en dissolution, tandis que les oxydes de l'étain, de l'antimoine et du tungstène restent. On fait bouillir ces derniers avec de l'hydroxyde d'ammonium, qui dissout l'acide tungstique; pour rechercher celui-ci, on sursature la dissolution avec de l'acide chlorhydrique et on y introduit un petit morceau de zinc; au bout de quelques instants, si le tungstène est présent, le liquide se colore en bleu. Pour la recherche de l'antimoine, on fait bouillir le résidu avec de l'acide chlorhydrique, on dépose quelques gouttes du liquide sur une lame de platine et l'on y plonge une petite baguette de zinc, de façon que celle-ci touche le platine; en présence d'antimoine, il se produit une tache noire sur la lame de platine; ou bien on ajoute à la dissolution de l'étain et de l'antimoine un grand excès d'acide oxalique et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. L'acide oxalique empêche la précipitation de l'étain, de sorte que le sulfure d'antimoine est seul précipité avec sa couleur caractéristique. Comme les oxydes de l'étain et de l'antimoine ne sont que difficilement dissous par l'acide chlorhydrique, il est convenable de les dissoudre d'abord dans l'hydrosulfure d'ammonium, de mélanger la dissolution avec de l'acide sulfurique étendu et de dissoudre les sulfures métalliques précipités en les faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique. La recherche des autres métaux dissous par l'acide azotique ne présente aucune difficulté.

La détermination *quantitative* de tous les métaux étrangers mentionnés précédemment, qui, du reste, ne se trouvent généralement qu'en petite quantité dans l'étain, est un problème difficile; dans la plupart des cas, l'analyse est cependant simplifiée, parce qu'on n'a à déterminer qu'un seul des métaux nommés. Ainsi l'*étain des Indes orientales* (*étain de Banka*) ne contient que des traces de fer, de plomb et de cuivre, dont le dosage (qu'on ne peut effectuer qu'en employant de

grandes quantités de matière) n'offre pas de bien grandes difficultés. On oxyde l'étain par l'acide azotique, on évapore à siccité au bain-marie, on humecte la masse sèche avec de l'acide azotique, et au bout de quelque temps, on chauffe à l'ébullition avec de l'eau. Le fer, le plomb et le cuivre entrent en dissolution et on les sépare et les dose d'après la page 289. Comme l'acide stannique peut retenir encore quelques traces de ces métaux, de plomb notamment, il faut, s'il s'agit d'une analyse exacte, le fondre avec du carbonate de sodium et du soufre (dans un creuset de porcelaine); si, en dissolvant la masse fondue dans l'eau, il reste de petites quantités de sulfures métalliques, on les dissout avec de l'acide azotique et l'on réunit la dissolution, avec le sulfate de plomb qui a pu se séparer, à la liqueur principale.

On peut, en général, reconnaître très facilement la bonne qualité et la pureté de l'étain à ses propriétés physiques extérieures (sonorité, couleur, structure, malléabilité, cri lorsqu'on le courbe, etc.), de sorte qu'une analyse chimique ne devient nécessaire que dans certains cas particuliers.

Dosage du protoxyde d'étain dans l'étain métallique. — Balling⁴ a indiqué dans ce but une méthode qui repose sur la réaction suivante : l'étain en limaille fine (dont il faut employer 10 ou 20 gr.) se dissout facilement dans une solution de perchlorure de fer, tandis que le protoxyde d'étain reste; on sépare celui-ci par filtration et on le transforme par calcination en acide stannique. Si l'étain contient du tungstène, il reste à côté du protoxyde d'étain sous forme d'acide tungstique; ce dernier est dissous sur le filtre avec de l'hydroxyde d'ammonium bouillant.

Alliages.

Alliage d'étain et de fer (d'arsenic). — On dissout la substance dans l'eau régale, on précipite par l'hydrogène sulfuré l'étain sous forme de sulfure et, s'il n'y a pas d'arsenic, on transforme directement par grillage le sulfure d'étain en acide stannique, d'après la page 369. En présence d'arsenic, on volatilise d'abord le sulfure d'arsenic précipité en même temps par grillage dans un courant d'hydrogène sulfuré, puis on transforme le sulfure d'étain qui reste en acide stannique par oxydation avec de l'acide azotique, évaporation à siccité et calcination. Dans le liquide filtré, après expulsion de l'hydrogène sulfuré et oxydation, on précipite le fer par l'hydroxyde d'ammonium. S'il y a du plomb, on sépare l'étain d'avec le plomb et le fer par l'hydrosulfure d'ammonium, après sursaturation de la dissolution par l'hydroxyde d'ammonium; on dose l'étain d'après la page 369; on dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant le mélange de sulfure de plomb et de sulfure de fer qui reste; on précipite le plomb par l'acide sulfurique d'après la page 286 et l'on dose le fer comme à l'ordinaire. Lorsqu'on dissout l'alliage dans l'eau régale, le tungstène reste sous forme d'acide tungstique et on le dose en calcinant ce dernier.

Alliage avec le cuivre, voyez page 279; avec le *plomb*, voyez page 296; avec le *plomb*, le *cuivre* et le *zinc*, voyez page 280; avec le *plomb*, le *bismuth* (le cadmium), voyez page 369.

⁴ *Manuel de l'art de l'Essayeur*, p. 495.

Relativement à la *séparation de l'étain* d'avec l'*antimoine*, voyez page 379; d'avec l'*arsenic*, voyez page 373; d'avec l'*antimoine* et l'*arsenic*, voyez page 380.

13. ANTIMOINE.

Matière première. — Le principal *minerai* employé pour l'extraction de l'*antimoine* est la *stibine* ou *antimoine sulfuré* (Sb^2S^3), qui *contient généralement* de petites quantités de fer, de plomb et d'*arsenic*.

Essais par voie sèche¹. — Les méthodes d'essai par voie sèche employées pour la détermination de la teneur en antimoine sont toutes inexactes. Elles ont pour but soit la détermination de la teneur du minerai en sulfure d'antimoine pur, soit la séparation de l'antimoine métallique.

Dans le *premier cas*, on chauffe, en élevant graduellement la température, une grande quantité du minerai (environ 500 gr.) contenue dans un creuset dont le fond est percé; le sulfure d'antimoine, plus facilement fusible que la masse formant la gangue, ressee de celle-ci, se rassemble au fond d'un autre creuset plus grand, dans lequel le premier est placé. La quantité du sulfure d'antimoine (antimoine cru) ainsi extrait permet de se rendre compte de la valeur du minerai.

Pour *séparer l'antimoine métallique*, on fond le minerai avec du flux noir et du fer (5 gr. de minerai, 10 à 15 gr. de flux noir [carbonate de potassium et farine], 2,10 gr. de limaille de fer, 0,5 à 1,25 gr. de borax), sous une forte couche de sel marin. D'après *Levol*, on obtient des résultats un peu plus exacts en chauffant pendant un quart d'heure, au rouge cerise, 1 partie du minerai avec deux parties de prussiate jaune de potasse déshydraté et 1/2 partie de cyanure de potassium. Cependant le régule d'antimoine obtenu n'est jamais pur: il contient du fer et fréquemment aussi d'autres métaux qui se trouvent dans le minerai, du plomb notamment; d'un autre côté, une partie de l'antimoine est scorifiée ou volatilisée. Les minerais oxydés (valentinite, antimoine oxydé prismatique, Sb^2O^3) ne sont fondus qu'avec du flux noir et un peu de borax sous une couverture de sel marin.

Dosage de l'antimoine par la méthode pondérale. — Dans un ballon, on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique le minerai en poudre fine jusqu'à décomposition complète; on ajoute de l'acide tartrique et on filtre pour séparer la gangue non dissoute, qu'on lave à l'eau bouillante. De la dissolution on précipite l'antimoine par l'hydrogène sulfuré et on en détermine la quantité d'après la page 272. En présence de plomb, on sursature la dissolution par l'hydroxyde d'ammonium et l'hydrosulfure d'ammonium concentré, et l'on dose les métaux d'après la page 288. Dans le cas de la présence de l'arsenic, on précipite celui-ci sous forme de sulfure avec le sulfure d'antimoine; relativement à la séparation et au dosage de ces sulfures, voyez page 272.

Au lieu de transformer le sulfure d'antimoine précipité en trisulfure par chauffage dans un courant d'acide carbonique, on peut aussi le convertir en anti-

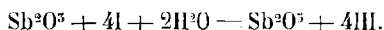
¹ Voyez *BALLING, Manuel de l'art de l'Essayeur*, p. 532.

moniate d'oxyde d'antimoine (SbO^2) et peser celui-ci. Du sulfure d'antimoine pesé sur le filtre on en introduit une quantité pesée dans un grand creuset de porcelaine faré avec un peu d'acide azotique à 1,42 de densité et l'on chauffe avec précaution avec 8 à 10 parties d'acide azotique fumant. On évapore ensuite à siccité au bain-marie et l'on calcine le résidu. Si le sulfure renferme de grandes quantités de sulfure d'arsenic, il est convenable d'employer l'eau régale pour sa dissolution.

F. Becker¹ recommande, pour déterminer la teneur en antimoine, de fondre dans un creuset en porcelaine 1 partie du minerai avec 3 parties de carbonate de potassium et de sodium et 3 parties de soufre, d'épuiser la masse fondue par l'eau bouillante et de doser l'antimoine dans la solution aqueuse par précipitation avec l'acide chlorhydrique et transformation du sulfure d'antimoine précipité en Sb^2S^3 ou SbO^2 .

Dosage volumétrique de l'antimoine. — Mohr² a proposé pour le dosage volumétrique de l'antimoine la méthode suivante, un peu modifiée par Frésenius³:

La solution chlorhydrique du minerai ou du sulfure d'antimoine précipité (on prend une quantité de substance suffisante pour que la solution renferme environ 0,10 gr. d'oxyde d'antimoine) est d'abord débarrassée de l'hydrogène sulfuré par évaporation; elle est ensuite mélangée avec 10 C. C. d'une solution d'acide tartrique, puis neutralisée avec du carbonate de sodium et enfin additionnée de 20 C. C. d'une solution de bicarbonate de sodium saturée à froid et d'un peu d'empois d'amidon. Cela fait, on titre avec une solution d'iode de richesse connue, jusqu'à ce que la couleur bleue persiste :



Suivant R. Schneider⁴, on chauffe avec précaution de l'acide chlorhydrique dans un petit ballon muni d'un long col étroit le minerai ou le sulfure d'antimoine précipité (celui-ci doit avoir été précipité dans une solution mélangée avec de l'acide tartrique, parce que autrement il renferme du chlorure d'antimoine), et l'on dirige le gaz hydrogène sulfuré qui se dégage dans un récipient contenant une solution d'arsénite de sodium, dont la teneur a été déterminée par titrage avec une solution d'iode. Avec de l'acide chlorhydrique, on précipite ensuite le sulfure d'arsenic de la dissolution étendue à un volume déterminé et dans une quantité mesurée du liquide filtré on dose, après sursaturation avec du bicarbonate de sodium, l'acide arsénieux non transformé en sulfure. Il est évident que l'on suppose l'absence d'autres sulfures métalliques.

Keisler⁵ a indiqué d'autres méthodes pour le dosage volumétrique de l'antimoine.

¹ Zeitschrift für anal. Chemie, t. XVII, p. 185.

² Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées, 2^e édition française, p. 300.

³ Traité d'analyse chimique quantitative, 4^e édition française, p. 500.

⁴ Poggendorf, Annalen, t. IX, p. 654.

⁵ *Ibid.*, t. CXVIII, p. 17.

Marche systématique de l'analyse des minerais les plus importants.

1. *Antimoine sulfuré*, voyez page 377. — Si le soufre doit aussi être dosé, on fait digérer une certaine quantité du minerai avec de l'eau régale jusqu'à décomposition complète; on ajoute de l'acide tartrique et, à l'aide d'un filtre desséché à 100° et pesé, on isole le soufre séparé et la gangue insoluble. Après avoir déterminé les deux substances, en pesant le filtre desséché de nouveau à 100°, on introduit celui-ci dans un creuset de platine; on incinère le filtre et l'on chauffe jusqu'à expulsion du soufre libre. La différence de poids représente la quantité du soufre séparé. Dans le liquide filtré, on dose, comme à l'ordinaire, à l'aide du chlorure de baryum l'acide sulfurique formé. Comme le sulfate de baryum précipité peut contenir un peu de tartrate de baryum qui, par la calcination, se transforme en carbonate, on traite le précipité calciné par l'acide chlorhydrique étendu, on filtre et l'on calcine de nouveau le sulfate de baryum qui maintenant est pur.

En présence de grandes quantités de plomb, il faut, pour le dosage du soufre, décomposer le minerai dans un courant de chlore (page 270) et combiner ce dosage avec celui des autres éléments.

2. *Minéraux antimonifères*. — Galène, voyez page 288; argent antimonio-sulfuré et analogues, voyez page 311; jamesonite, voyez page 289; bournonite, voyez page 290; cuivre gris, voyez page 271.

Produit. Antimoine. — L'antimoine métallique du commerce contient généralement un peu de fer et d'arsenic, parfois aussi du cuivre et du plomb et un peu de soufre. Pour rechercher et doser ces substances, on dissout dans l'eau régale une quantité pesée du métal; le traitement ultérieur de la dissolution est effectué comme il a été dit à propos de l'essai du minerai d'antimoine (page 377). Pour un grand nombre des usages auxquels l'antimoine est employé, la recherche et le dosage de l'arsenic offrent une importance particulière. Pour doser le soufre, on dissout une quantité pesée du métal dans l'eau régale et on précipite la dissolution par le chlorure de baryum. Les figures en forme d'étoiles que l'antimoine présente à sa surface ne sont point une preuve de sa pureté.

Marche systématique de l'analyse des alliages d'antimoine les plus importants.

1. *Antimoine et plomb*, voyez 296.

2. *Antimoine et étain*. — Ces deux métaux sont séparés, d'après *Rose*, de la manière suivante: Dans un grand creuset en porcelaine on oxyde l'alliage pulvérisé avec de l'acide azotique à 1,4 de densité, on évapore à siccité au bain-marie, on verse la masse sèche dans un creuset d'argent (on fait tomber les particules adhérentes avec un peu de lessive de soude, qu'on évapore à siccité dans le creuset d'argent) et l'on fond pendant longtemps avec huit parties d'hydroxyde de sodium. On fait ensuite digérer la masse fondue dans un gobelet de verre avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'elle soit complètement réduite en poudre; on ajoute ensuite 5 volumes d'alcool à 0,85 de densité et l'on abandonne le tout pendant 24 heures, après avoir couvert le vase. Au bout de ce temps, l'étain est entré

en dissolution sous forme de stannate de sodium, tandis que l'antimoine est resté non dissous à l'état d'antimoniote de sodium. On filtre pour séparer ce dernier, on lave d'abord avec un mélange à volumes égaux d'alcool (à 0,85 de densité) et d'eau, et ensuite avec de l'alcool plus concentré (1 volume d'eau et 3 volumes d'alcool). Du liquide filtré contenant l'étain, on précipite ce métal par l'hydrogène sulfuré, après acidification de la liqueur par l'acide chlorhydrique, et on le dose d'après la page 369. On dissout dans l'acide chlorhydrique et l'acide tartrique l'antimoniote de sodium resté sur le filtre, puis on précipite l'antimoine par l'hydrogène sulfuré (page 272). Si c'est l'étain qui prédomine dans l'alliage, il faut, afin d'arriver à une séparation complète, fondre encore une fois dans le creuset d'argent l'antimoniote de sodium desséché.

Un grand nombre d'alliages (métal anglais, métal pour coussinets, etc.) renferment, outre l'étain et l'antimoine, d'autres métaux, tels que le plomb, le cuivre et le zinc. Dans ce cas, on oxyde l'alliage par l'acide azotique, puis on sépare l'acide stannique et l'acide antimonique après évaporation à sec au bain-marie. La solution, qui peut contenir encore de petites quantités d'antimoine, mais dont on n'a pas à s'occuper dans les analyses techniques, est analysée, d'après la page 280; le résidu est traité comme précédemment.

5. *Antimoine et arsenic.* — Les deux métaux sont précipités ensemble sous forme de sulfures, dont le traitement ultérieur a été expliqué page 272. La séparation de l'arsenic d'avec l'antimoine peut d'ailleurs être effectuée de la même manière que celle de l'étain d'avec l'antimoine (page 379) : après dissolution de l'arséniate de sodium, on acidifie par l'acide chlorhydrique, on sursature par l'hydroxyde d'ammonium et l'on précipite par la mixture de magnésie.

*Bunsen*⁴ recommande d'oxyder l'antimoine et l'arsenic par le chlore en solution alcaline, et après expulsion du chlore de précipiter l'antimoine en solution acide par l'hydrogène sulfuré, puis de chasser celui-ci à l'aide d'un courant d'air énergique et de peser le précipité (Sb^2S^3) rassemblé sur un filtre taré après plusieurs lavages avec de l'eau, de l'alcool et du sulfure de carbone, et dessiccation au bain de sel (à 110°). Du liquide filtré provenant de la séparation du sulfure d'antimoine, on précipite l'arsenic sous forme de As^2S^3 , en faisant passer pendant longtemps et à plusieurs reprises dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, et on traite le précipité comme le pentasulfure d'antimoine.

4. *Étain, antimoine et arsenic.* — On oxyde l'alliage ou le mélange des combinaisons sulfurées par l'acide azotique concentré, on fond les oxydes dans un creuset d'argent avec de l'hydroxyde de sodium et l'on sépare l'antimoine d'avec l'étain et l'arsenic d'après la page 379. On évapore la solution contenant l'étain et l'arsenic, afin d'expulser l'alcool, on l'acidifie avec de l'acide chlorhydrique et on la sature par l'hydrogène sulfuré. On obtient un précipité contenant l'étain et l'arsenic sous forme de sulfures, on le laisse au fond du liquide jusqu'à disparition de l'odeur d'hydrogène sulfuré, on filtre sur un filtre pesé et dans le précipité retiré du filtre et pesé on sépare l'étain et l'arsenic d'après la page 373.

D'une solution contenant une très grande quantité d'acide oxalique l'hydrogène sulfuré ne précipite que l'arsenic et l'antimoine, mais pas l'étain; c'est sur cette

⁴ *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXCII, p. 317.

réaction que repose l'autre méthode de séparation proposée par *Clarke*¹. Cependant, d'après les expériences de *Wittstein*, cette méthode ne donne pas de bons résultats, tandis que d'après celles qui ont été exécutées dans le laboratoire de *Frésenius*, en observant certaines précautions (neutralisation de l'acide chlorhydrique libre), elle est parfaitement applicable. *Winkler*² a proposé pour les usages techniques, une méthode de séparation, basée sur la manière différente dont se comportent les trois métaux en présence du cyanure de potassium.

14. ARSENIC.

Généralités. — Le dosage de l'arsenic dans ses minerais (dont les principaux sont le fer arsenical, la pyrite arsenicale et les minerais de cobalt et de nickel arsénifères) ne peut être effectué qu'à l'aide des méthodes ordinaires de la chimie analytique. Toutes les *méthodes d'essai*, dont le but est de déterminer la quantité d'arsenic, d'acide arsénieux, ou d'orpiment et de réalgar que l'on peut extraire en grand du minerai, ne peuvent, en employant de grandes quantités de matière, servir qu'à fournir des indications (cependant incertaines) sur la manière dont se comportent les minerais lorsqu'on les chauffe seuls ou avec des fondants (chaux, carbonate de potassium, etc.) à l'abri ou au contact de l'air. Voyez, pour la description de ces méthodes d'essai, *Balling*, Manuel de l'art de l'essayeur, page 559.

Matière première. Dosage pondéral de l'arsenic dans les minerais. — Pour doser l'arsenic par la méthode pondérale, on le transforme généralement en acide arsénique et on précipite ensuite ce dernier en solution ammoniacale par la mixture de magnésie. Voyez, relativement au traitement du précipité, page 569, et pour la séparation de l'arsenic d'avec le fer, le nickel et le cobalt, page 350, d'avec l'antimoine, pages 380 et 272, et d'avec l'étain, page 374. Pour transformer l'arsenic en acide arsénique, on se sert des méthodes suivantes :

1. On dissout le minerai en le chauffant doucement avec de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potassium (il faut éviter de chauffer trop fortement, parce que le soufre séparé pourrait se prendre en masse et envelopper des particules de la substance, qui seraient ainsi soustraites à la décomposition), et l'on évapore au bain-marie, afin d'expulser le chlore libre. Après avoir transformé l'acide arsénique en acide arsénieux, on précipite celui-ci sous forme de sulfure (page 549), qu'on dissout dans l'eau régale.

2. Dans un grand creuset de porcelaine, on fond le minerai en poudre fine avec cinq ou six fois son poids d'un mélange à parties égales de carbonate de sodium et de soufre, on épuise la masse avec de l'eau, on filtre pour séparer les combinaisons sulfurées non dissoutes du fer, du nickel et du cobalt; on évapore à un petit volume la solution du sulfoarséniate de sodium, on la sursature avec de l'acide chlorhydrique étendu et (sans filtrer) on dissout le sulfure d'arsenic précipité en chauffant avec un peu de chlorate de potassium.

3. A Freiberg, en Saxe, on se sert du procédé suivant indiqué par *F. Reich* et

¹ Zeitschrift für anal. Chemie, t. IX, p. 487.

² *Ibid.*, t. XIV, p. 162.

modifié par *Th. Richter* : Dans un creuset en porcelaine couvert avec un verre de montre on fait digérer à une douce chaleur, avec de l'acide azotique concentré, 0,5 gr. du minerai réduit en poudre fine, jusqu'à ce que le résidu ait pris une couleur claire et que le soufre séparé soit d'un jaune pur. La décomposition effectuée, on lave le verre de montre avec un peu d'eau et on chauffe au bain de sable le creuset ouvert, afin de volatiliser l'acide en excès ; il faut cependant éviter de dessécher complètement la masse contenue dans le creuset. Maintenant on ajoute environ 4 grammes de carbonate de sodium, on dessèche complètement la masse au bain de sable, on ajoute encore 4 gr. d'azotate de potassium et l'on chauffe jusqu'à fusion tranquille, en maintenant la masse dans cet état pendant environ 10 minutes. Après le refroidissement, on introduit le creuset dans une capsule avec de l'eau bouillante et on le lave. On acidifie avec un peu d'acide azotique le liquide alcalin, qui contient l'arsenic sous forme d'acide arsénique, on le chauffe ensuite au bain de sable pendant environ deux heures, afin d'expulser l'acide carbonique, puis on ajoute une quantité suffisante de solution d'argent (10 C. C. d'une solution contenant 100 gr. par litre) et l'on neutralise avec soin par l'hydroxyde d'ammonium étendu. Il se forme un précipité d'arséniate d'argent brun rouge, $\text{AsO}(\text{OAg})^5$. On filtre pour séparer le précipité, on dessèche bien celui-ci, on le fait tomber sur une feuille de papier glacé, on met le filtre plié sur un têt, que l'on introduit dans le moufle chauffé au rouge et on incinère; lorsque le têt est refroidi, on y ajoute le précipité, puis 37,50 gr. de plomb et un peu de borax. On procède ensuite comme pour les essais d'argent, page 298. Avec le poids du bouton d'argent obtenu, on calcule la teneur en arsenic. $100 \text{ gr. Ag} = 23,1 \text{ gr. As}$. Il est évident que le carbonate de sodium et l'azotate de potassium employés dans ce procédé doivent être exempts de chlore.

Méthodes volumétriques. — Lorsque l'arsenic se trouve en dissolution à l'état d'acide arsénieux, on peut de la même manière que l'antimoine (page 378) le doser avec la solution d'iode (5 gr. par litre) en solution alcaline (on neutralise la dissolution avec du carbonate de sodium et ensuite on la mélange avec une solution de bicarbonate de sodium). Cependant, comme lors de la dissolution des minerais on obtient toujours l'arsenic sous forme d'acide arsénique, dont la réduction en acide arsénieux ne peut être que difficilement effectuée pour cet objet, on ne pourra employer que rarement pour l'essai du minerai cette méthode, d'ailleurs excellente. Mais elle convient tout particulièrement pour l'essai de l'anhydride arsénieux (voyez plus loin).

L'acide arsénieux peut être titré comme l'acide phosphorique à l'aide d'une solution d'acétate ou d'azotate d'uranium, jusqu'à ce qu'une goutte de la solution, mise en contact sur une plaque de porcelaine avec une solution de ferrocyanure de potassium, donne lieu à une coloration brun rouge¹.

Produit. Arsenic et combinaisons arsenicales. — D'après ce qui a été dit précédemment, la marche à suivre pour l'essai de l'arsenic (ainsi que de l'acide arsénieux, de l'orpiment et du réalgar) se trouve toute tracée. Le dosage de l'anhydride arsénieux dans l'orpiment et le réalgar offre fréquemment une certaine importance (l'orpiment contient jusqu'à 97 pour 100 As_2O_3). A cet effet, on déter-

¹ *Bödeker*, Annal. der Chem. und Pharm., t. CXVII, p. 195.

mine dans une portion de la substance la teneur totale en arsenic, et dans une autre portion le soufre, par dissolution dans l'eau régale et précipitation avec le chlorure de baryum. On calcule la teneur en As_2O_3 en se basant sur cette hypothèse, que le soufre est contenu dans les sulfures d'arsenic sous forme de AsS .

15. URANIUM¹.

Matière première. — Généralités. — La *pechblende* ou *pechurane* ($\text{U}^{\text{r}}\text{O}^{\text{v}}$) est le seul minerai d'uranium que l'on ait à essayer; elle est ordinairement mélangée avec un grand nombre d'autres minerais qui existent dans les mêmes gisements; on y trouve rarement d'autres combinaisons d'uranium. Les *essais d'uranium* ne sont effectués que par voie humide et ils peuvent avoir deux buts différents: on veut connaître la teneur de la substance soumise à l'essai en oxyde salin d'uranium, ou bien on veut déterminer la quantité et la nature du jaune d'uranium qui peut être préparé avec la substance essayée.

Dosage de l'oxyde salin d'uranium par la méthode pondérale. — On désagrège 2 gr. du minerai par digestion dans l'acide azotique et l'on filtre la dissolution; le sulfate de plomb et la gangue insoluble restent sur le filtre. Afin de réduire l'acide arsénique entré en dissolution, on fait bouillir le liquide filtré avec une solution d'acide sulfureux, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus l'odeur de cet acide, dans la solution refroidie on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré et l'on filtre pour séparer les sulfates métalliques précipités, après quoi on fait de nouveau bouillir afin d'expulser l'hydrogène sulfuré, puis on ajoute du chlorate de potassium pour suroxyder le fer, et maintenant on verse un excès de carbonate d'ammonium, qui sépare tous les métaux précipitables, à l'exception de l'uranium; on filtre de nouveau, on fait bouillir avec de l'acide azotique pour séparer le soufre, on filtre encore, on laisse refroidir et l'on précipite l'uranium par l'ammoniaque; on filtre pour séparer l'uranium, qu'on lave, dessèche et calcine, et qu'on pèse sous forme d'oxyde salin. Celui-ci contient 84,77 pour 100 d'uranium².

Dosage volumétrique de l'uranium avec le caméléon³. — Pour effectuer ce dosage, on peut se servir simplement d'une solution de l'uranium dans l'acide sulfurique, parce que la solution chlorhydrique entraîne l'emploi d'un excès de caméléon absolument comme dans le dosage du fer en solution chlorhydrique, et avec la solution azotique on obtient des résultats inexacts. Il faut par conséquent évaporer à sec avec de l'acide sulfurique la solution d'uranium débarrassée de tous les autres métaux, comme il a été indiqué précédemment, puis reprendre le résidu avec de l'eau acidifiée avec de l'acide sulfurique et ensuite titrer. On peut aussi dissoudre immédiatement la pechblende dans l'acide sulfurique, mais en ayant soin d'employer un acide concentré, que l'on n'étend qu'avec très peu d'eau. On étend d'abord la solution obtenue avec les 2 gr. de minerai à un

¹ D'après C. BALLING, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, traduit par L. GAUTIER, p. 556.

² Voyez aussi *Zeitschrift für anal. Chem.*, t. I, p. 411.

³ *Journal für prak. Chemie*, t. XCIX, p. 231; *Zeitschrift für anal. Chem.*, t. VI, p. 120.

volume convenable, lorsqu'on a affaire à des substances riches, à $1/4$ de litre ou, si les minerais sont très riches, à un $1/2$ litre; à l'aide d'une pipette, on mesure 50 C. C. de la dissolution, que l'on fait couler dans un ballon, on étend avec 100 C. C. d'eau et l'on réduit par le zinc. Pendant la réduction, la couleur de la liqueur passe du jaune au vert clair, puis au vert de mer, et alors elle ne change plus, de sorte que l'on ne peut pas reconnaître à la couleur du liquide si la réduction est achevée; mais $1/2$ heure est suffisante pour la réduction complète, et *Follenius*¹ recommande, une fois la solution devenue vert de mer, de la laisser encore pendant $1/4$ d'heure en contact avec le zinc et de dissoudre tout ce métal, pour être sûr de la transformation du peroxyde en protoxyde. Le titrage lui-même est effectué exactement comme celui du fer par le procédé *Margueritte*, et avec la quantité de caméléon employée, on calcule la teneur en uranium. Comme le protoxyde d'uranium emploie pour son oxydation la même quantité de caméléon que le protoxyde de fer, on calcule le titre du caméléon en uranium, quand il a été fixé au moyen du sulfate double de protoxyde de fer et d'ammonium, d'après la proportion suivante : $56 : 420 = 0,14285 : x$, d'où $x = 0,3061 \text{ uranium} = 0,3673 \text{ oxyde salin d'uranium}$, et le titre en fer correspondant à 1 gr. de sel de *Mohr* est représenté maintenant par les nombres calculés pour l'uranium. — La fixation du titre du caméléon en uranium est moins facile, parce que la préparation de l'uranium métallique offre certaine difficultés; on peut du reste obtenir le métal en chauffant au rouge dans un courant d'hydrogène le chlorure de potassium et d'uranium; il reste alors des octaèdres noir gris foncé très brillants, qui, broyés, donnent une poudre rouge foncé. — Si l'on était forcé de titrer une solution chlorhydrique, il faudrait procéder comme il a été indiqué pour le même cas à propos du dosage du fer d'après *Margueritte*, autrement on obtiendrait toujours des résultats trop élevés.

Essai technique pour jaune d'uranium². — Cet essai est effectué à Joachimsthal de la manière suivante : On fait digérer 3 gr. du minerai avec de l'acide azotique, en évitant autant que possible d'en employer un grand excès; on sursature, sans filtrer, avec du carbonate de sodium; on fait bouillir, on filtre et on lave bien le précipité; dans le liquide filtré on précipite par la soude caustique le jaune d'urane (uranate acide de sodium); on filtre, on dessèche après lavage, on sépare le précipité du filtre et on incinère celui-ci; on calcine ensuite la cendre avec le précipité; après refroidissement, on porte le tout sur un filtre, on lave bien à l'eau chaude, on dessèche et on pèse. 100 parties d'uranate de sodium contiennent 87,68 pour 100 Ur^2O^5 (*Péligot*). On compare ensuite le sel avec des échantillons purs.

La pureté de la couleur est déterminée de la manière suivante : Arrosée avec de l'acide chlorhydrique, elle ne doit pas produire une vive effervescence et elle doit s'y dissoudre sans résidu en donnant un liquide clair; neutralisée par l'ammoniaque et mélangée avec du carbonate d'ammonium en excès, la solution doit rester claire, et ne pas se troubler après chauffage. L'hydrogène sulfuré ne doit pas donner de précipité dans la solution acide, mais seulement la troubler en

¹ Zeitschrift für anal. Chem., t. XI, p. 179.

² *Ibid.*, t. V, p. 228; *Dingler's Journal*, t. CLXXX, p. 242.

la colorant en noir; de même, le résidu, que laisse la solution lorsqu'on l'évapore sur une lame de platine, doit être rouge ou brun rouge.

Recherche de l'uranium dans les liquides filtrés provenant de la préparation du jaune d'urane. — Dans ce but, on acidifie le liquide avec de l'acide chlorhydrique et l'on ajoute du prussiate jaune de potasse, qui produit avec l'uranium un précipité brun.

16. APPENDICE. MÉTHODES D'ESSAIS USITÉES DANS QUELQUES USINES MÉTALLURGIQUES

1. **Clausthal.** — Dans le laboratoire d'essais de Clausthal, on essaie les minerais suivants :

a. *Schlichs de galène argentifère et pyrite cuivreuse sans argent* (cette dernière en petite quantité), *minerais d'argent et de plomb*, qui sont livrés par différentes inspections des mines du Harz. — Les minerais de plomb et d'argent sont essayés pour plomb et argent, les pyrites de cuivre pour cuivre. Le prix que les usines ont à payer aux inspections des mines est calculé à l'aide d'un tarif, d'après la teneur en métal trouvée.

b. *Minerais étrangers et matières fondues* tirées principalement de l'Amérique du Sud. — Ce sont des *minerais d'argent*, qui fréquemment renferment aussi de l'or et quelquefois du *cuivre* et du *plomb*; l'essai se borne à la détermination de la teneur en ces métaux.

c. *Plomb d'œuvre* de la fonderie de Clausthal et *grenailles de cuivre argentifère* de la fonderie d'Altenau. — Le premier est essayé pour plomb et argent (voy. page 298); dans les grenailles de cuivre on dose l'or, l'argent et le cuivre.

d. *Argent raffiné et or* de la fonderie de Lautenthal. — L'argent d'éclair produit dans les mines du Harz supérieur est tout raffiné dans la fonderie de Lautenthal. Une partie de l'argent d'éclair est aurifère et, après le raffinage, le métal est envoyé à l'atelier de départ de Lautenthal, où est effectuée la séparation de l'or.

Pour essayer ces minerais et produits d'usines, on emploie les méthodes suivantes :

1. *Dosage de l'or et de l'argent* dans les minerais, le plomb d'œuvre et les grenailles de cuivre. — Les matières sont d'abord scorifiées et ensuite soumises à la coupellation (page 298). Les boutons d'argent obtenus sont traités par l'acide azotique, lorsque l'or doit être dosé (page 319). On détermine la teneur en fin de l'argent raffiné par la méthode de *Gay-Lussac* (page 303), et la teneur en or au moyen de l'acide azotique.

Les échantillons d'or de la fonderie de Lautenthal sont alliés avec trois fois leur poids d'argent; les boutons coupelés sont aplatis, laminés, roulés en cornets et ceux-ci sont bouillis avec de l'acide azotique (page 316).

2. *Dosage du cuivre.* — Il est effectué par la méthode suédoise (page 261).

3. *Dosage du plomb.* — On emploie deux méthodes : a. Les minerais de plomb indigènes sont essayés par fusion dans des creusets en fer (page 283); b. Pour les minerais étrangers, on combine le dosage du plomb avec celui du cuivre.

Le résidu provenant de l'essai pour cuivre par la méthode suédoise (p. 253 et 261), dans lequel se trouve, sous forme de sulfate, outre la gangue insoluble dans les acides, le plomb qui peut être présent, est réduit en une poudre fine après dessiccation et carbonisation du filtre, puis chargé dans une tute à plomb avec du carbonate de potassium, de la farine et du fer, et enfin fondu pour plomb (page 283). On fait en double tous les essais docimasiques (essai et contre-essai).

Dans les *laboratoires des usines*, on détermine la teneur en métal des mattes de plomb et de cuivre, du plomb d'œuvre et des scories obtenus dans le cours de la fabrication, ainsi que des minerais qui doivent être fondus, afin de contrôler les résultats obtenus dans le laboratoire d'essais.

2. **Oker.** — Les objets que l'on soumet dans le laboratoire d'essais d'Oker à des essais docimasiques réguliers sont des *minerais de cuivre*, des *minerais mélangés* et des *minerais de plomb* fournis par l'Union de l'inspection des mines du Rammelsberg, près Goslar, à l'union des fonderies d'Oker (Herzog-Julius Hütte et Frau-Sophien Hütte), en outre les produits et les produits intermédiaires du traitement de ces minerais par voie sèche ou par voie humide (*cuivre noir*, *matte de cuivre*, *scories*, *plomb d'œuvre*, *mattes de plomb*, *scories de plomb*).

La préparation préliminaire des échantillons consiste à les soumettre à une nouvelle pulvérisation, et quelquefois à mélanger intimement la poudre passée à travers un tamis fin, afin d'obtenir une matière bien homogène, qui puisse être facilement désagrégée par les acides. Si c'est nécessaire, cette opération doit être précédée d'une dessiccation de la substance (par exemple lorsqu'on a affaire à des résidus humides de lixiviation provenant de l'atelier d'extraction d'Oker).

Dans l'essai des minerais et des produits d'usine que l'on vient de nommer, il s'agit surtout de doser les métaux : *cuivre*, *plomb*, *argent*, *or*, *fer* et *zinc*, et quelquefois aussi le *soufre*. On emploie dans ce but les méthodes suivantes :

Dosage du cuivre. — Suivant la nature de la substance à essayer et aussi suivant la rapidité avec laquelle il faut que l'essai soit effectué, on détermine la teneur en cuivre à l'aide de l'un des procédés suivants :

a. *Électrolyse* (page 262). — On emploie l'électrolyse pour tous les minerais de cuivre, les minerais mélangés et les minerais de plomb bruts et grillés, dans lesquels, outre le cuivre, il faut aussi déterminer la teneur en plomb, en argent, en fer et en zinc. Comme ces éléments, à l'exception de l'argent, sont séparés d'une seule et même quantité pesée de la substance soumise à l'essai, la description de la marche suivie pour leur dosage ne sera donnée qu'après celle des autres méthodes d'essai.

b. *Méthode suédoise* (page 261). — Elle est employée pour tous les produits riches en cuivre (cuivre raffiné, cuivre noir et matte de cuivre). On se sert, pour précipiter le cuivre, de zinc en baguettes exempt de plomb. La quantité de matière employée pour l'essai s'élève à 3,75 gr. Le cuivre précipité n'est pas pesé directement, mais il est transformé, par calcination dans un moufle sur un têt à rôtir plat, en bioxyde de cuivre, avec le poids duquel on calcule celui du métal.

c. *Méthode colorimétrique de Heine* (page 260). — On essaie d'après cette méthode les produits pauvres en cuivre (scories, minerais de plomb et résidus d'extraction). Comme la méthode conduit rapidement au but, on s'en sert aussi pour l'essai des minerais soumis à un grillage chlorurant, en traitant les échan-

tilions d'abord par l'eau, ensuite par l'acide sulfurique étendu et enfin par l'eau régale.

d. *Dosage du cuivre à l'état de sulfure* (page 266). — Le dosage du cuivre à l'état de sulfure est aussi très fréquemment pratiqué ; cette méthode, à cause de sa précision, est employée dans les cas douteux, en même temps que l'électrolyse, comme moyen de contrôle.

Dosage du plomb. — Le dosage du plomb est effectué à l'aide de la *méthode par l'acide sulfurique* (page 286), qui présente l'avantage de permettre, lorsqu'on a affaire à des substances contenant du cuivre, de doser d'après une des méthodes indiquées précédemment, le cuivre renfermé dans le liquide filtré exempt de plomb. Des minerais ou des produits d'usine pauvres, on prend pour l'essai 7,50 gr., et des substances riches 3,75 gr.

Dosage de l'argent. — a. Des minerais et des produits intermédiaires qui ne sont pas des alliages (matte de plomb, matte de cuivre, speiss, abzugs, abstrichs, fonds de coupelles, etc.), on fond 3,75 gr. avec 37,50 gr. de plomb granulé et un peu de borax calciné. On effectue deux essais et l'on couple les boutons de plomb argentifère (page 299).

b. On couple directement le *plomb d'œuvre* par quantités de 18,75 gr. Le *cuivre* (granulé) et le *cuivre noir* sont préalablement fondus avec vingt fois leur poids de plomb granulé (page 302).

c. La teneur en fin de l'*argent d'éclair* est déterminée d'après la méthode de *Volhard* (p. 307).

Dosage de l'or. — Il est réuni avec la détermination de la teneur en fin de l'argent (p. 307).

Dosage du fer. — Le fer n'est dosé que dans les minerais du *Rammelsberg* par la méthode volumétrique, à l'aide de la solution de caméléon (p. 180).

Dosage du zinc. — Le zinc est dosé volumétriquement avec une solution titrée de ferrocyanure de potassium, dont on a préparé d'avance une grande quantité (p. 334).

Dosage du soufre. — On fond la substance réduite en poudre fine avec des azotates et des carbonates alcalins, on lessive la masse fondue, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique et l'on précipite à l'ébullition par le chlorure de baryum.

Marche systématique pour le dosage simultané du plomb, du cuivre, du fer et du zinc dans les minerais du Rammelsberg. — On désagrège complètement par l'eau régale 7,50 gr. de la substance réduite en poudre fine et desséchée à 100° et on évapore avec de l'acide sulfurique ; il reste non dissous du sulfate de plomb et la gangue. Après addition d'acide sulfurique étendu, on filtre le liquide contenant tout le cuivre, le fer et le zinc, et on lave le résidu sur le filtre avec de l'eau chargée d'acide sulfurique ; le résidu est essayé pour plomb comme il a été indiqué précédemment.

On étend le liquide filtré à un demi-litre et l'on emploie un cinquième du liquide (100 C. C. correspondant à 1,5 gr. de substance) pour le dosage des autres métaux, en ajoutant encore à la solution sulfurique environ 10 à 15 C. C. d'acide azotique à 1,2 de densité et la saturant par l'hydrogène sulfuré. A la coloration du précipité ainsi produit, on reconnaît généralement si, indépendamment du sulfure de cuivre, il y a aussi des combinaisons sulfurées de l'arsenic et de l'an-

timoine en quantité notable. Dans ce dernier cas, le précipité offre une coloration jaunâtre ou rougeâtre; il faut alors, après l'avoir séparé par filtration, le faire digérer dans le sulfure de potassium; après ce traitement, on le dissout dans l'acide azotique et l'on précipite le cuivre par le courant galvanique. On peut négliger de petites quantités d'arsenic et d'antimoine; dans ce cas, le sulfure de cuivre est immédiatement dissous dans l'acide azotique. De même, on ne fait pas attention à des traces d'argent et de bismuth.

Pendant la précipitation des solutions de cuivre par le courant galvanique, on procède à l'analyse des liquides provenant de la séparation du sulfure de cuivre. On fait bouillir ces liquides en ajoutant, si c'est nécessaire, de l'acide azotique, afin de transformer tout le fer en peroxyde, on évapore à un petit volume, et après refroidissement, on mélange avec un excès d'hydroxyde d'ammonium. On laisse déposer le précipité (hydroxyde de fer avec hydroxyde d'aluminium), on le sépare par filtration de la solution ammoniacale, on le lave, on le dissout dans l'acide sulfurique étendu, et après réduction, on dose le fer par la méthode volumétrique à l'aide du permanganate de potassium (100 C.C. = 0,5 gr. de fer). On acidifie faiblement le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique et l'on titre le zinc avec une solution de ferrocyanure de potassium. En général, on néglige dans les essais de contrôle de la fabrication la faible quantité de zinc qui reste dans le précipité de fer (voy. page 328) et qui est d'ailleurs sans influence sur le dosage du fer.

3. Freiberg en Saxe. — 1. Prise des échantillons moyens.

1. Pour les essais commerciaux :

α. De chaque pesée des minerais bocardés et lavés, on prend environ 125 grammes (chaque pesée = 100 kgr.).

β. Des minerais pauvres en gros morceaux (pyrites, blende), on met de côté 10 pour 100 lors de la pesée, on bocarde, puis on prélève l'échantillon.

γ. Pour les crasses dont on n'a que de petites quantités, on coupe le tas dans deux directions se croisant à angle droit, et de temps en temps et à des intervalles réguliers, on met de côté une certaine quantité de la substance (voyez page 244).

δ. Si ce sont des alliages, on en prend une peuille en dessus et en dessous (voyez page 245), après les avoir refondus.

ε. Pour les régules métalliques, on prend aussi quelquefois l'échantillon par forage (voyez page 245).

ζ. Le plomb en lingots est fondu; on prend dans la chaudière des échantillons par puisage ou bien on détache à l'aide de la scie des échantillons du métal coulé en lingots.

η. Les crasses, les monnaies, etc., sont fondues dans un creuset de graphite et on prend des échantillons avec la masse fondue réduite en grenailles.

Les minerais provenant de l'étranger sont toujours bocardés, s'ils sont livrés en gros morceaux, et ensuite traités comme en α; de petites quantités des minerais riches sont concassées dans un mortier et tamisées. S'il se sépare beaucoup de gros fragments (argent, argent sulfuré, etc.), ils constituent, après avoir été fondus, un échantillon particulier, qui est essayé à part. Avec la poudre fine on procède comme en γ. Toutes les crasses, etc., si elles renferment des substances combustibles, sont calcinées avant l'essai.

II. *Pour les essais de contrôle de la fabrication.* — Les produits qui se forment pendant la fabrication sont essayés tous les jours.

Pour les scories, on casse pendant le jour, dans un certain nombre de creusets, de petits morceaux convenablement choisis, avec lesquels on compose ensuite les échantillons moyens. Pour le plomb d'œuvre et les mattes, on prend des échantillons de chaque coulée ; le plomb d'œuvre est coulé en lingots ; des autres produits intermédiaires, on prend de petites quantités dans chaque brouette.

Les poudres préparées pour l'essai sont desséchées à 100° sur une plaque de tôle. De la substance sèche, on prend 125 grammes, que l'on triture dans un mortier en fer, de façon que la poudre puisse passer à travers un tamis ayant 17 mailles sur une longueur de 1 centimètre. S'il reste sur le tamis des particules grossières que l'on ne peut pas broyer, on les pèse et on les essaie à part.

2. *Méthodes d'essai. Voie sèche.*

Essais d'argent (page 298). — On pèse 0,95 à 3,75 gr. de la substance, que l'on fond avec 6 à 15 fois son poids de plomb et 0,375 à 0,937 gr. de borax, en ajoutant au besoin encore un peu de ce dernier. Ordinairement, on essaie deux fois les minerais avec 0,01 à 0,04 pour 100 d'argent, trois fois ceux avec 0,41 à 0,8 pour 100 Ag, quatre fois ceux avec 0,81 à 1,5 pour 100 Ag, et six fois ceux avec 1,51 à 3 pour 100 Ag.

Essais d'or. — Les essais sont ordinairement faits plusieurs fois en même temps que les essais d'argent. Les boutons obtenus sont in quartés, si c'est nécessaire, et soumis au départ par l'acide azotique (p. 319). Avec les boutons contenant du platine, on procède d'après la page 325. Des alliages, on pèse pour les essais d'or et d'argent 0,50 à 0,25 gr. L'argent raffiné aurifère est dissous directement dans l'acide azotique ; on en prend 3,75 gr.

Essais de plomb (page 283). — On pèse 3,75 gr. de la substance que l'on fond, sous une couverture de sel marin de 22,50 gr., avec 7,50 à 9,50 gr. d'un mélange de 100 parties de carbonate de potassium purifié et de 20 parties de farine de seigle, 0,75 à 1,50 gr. de fil de fer, 1,50 gr. de borax et 0,225 gr. de colophane et une couverture de sel marin de 24 gr. environ.

Essais de cuivre (page 250). — Dans un têt à rôtir frotté avec de la craie rouge on grille 1 à 3,75 gr. de la substance mélangée avec 0,375 gr. de poudre de charbon de bois, puis on broie la masse et on la grille de nouveau. On charge ensuite la substance grillée dans une tute avec 5 gr. d'un mélange de carbonate de potassium et de farine (voyez plus haut), 1,125 gr. de colophane, 2,25 gr. de borax, 2,80 gr. d'oxyde d'antimoine et 23,60 gr. de sel marin. Le régule obtenu est raffiné sur têt avec du borax.

Les essais de cuivre par voie sèche ne sont que rarement employés. Dans la plupart des cas, on se sert de la méthode suédoise (page 261).

Essais de cobalt et de nickel. — On pèse 3,75 gr. de l'échantillon réduit en poudre et on les grille comme il a été dit pour les essais de cuivre. Relativement au traitement ultérieur, voyez page 344. Avec le poids des arséniures métalliques, on calcule la teneur en cobalt et en nickel ; les deux métaux ne sont pas séparés. Dans les speïss de cobalt destinés à la vente, on détermine par électrolyse la teneur en cobalt et en nickel (page 355).

3. *Essais par voie humide.*

Essais de zinc. — On détermine la teneur en zinc des blendes par titrage avec le sulfure de sodium (page 331). On se sert comme indicateur de la réaction du liquide clair surnageant le sulfure de zinc sur une solution de plomb. Si le minerai contient aussi du cuivre en petite quantité, on dose ce dernier par la méthode colorimétrique (page 260) et on le porte en déduction. Le plomb est préalablement éliminé par évaporation avec de l'acide sulfurique (page 286). Pour séparer l'arsenic, on ajoute à la dissolution du perchlorure de fer (la séparation est favorisée par l'eau régale).

Pour les substances dont la teneur en cuivre est déterminée par le procédé suédois, on emploie pour le dosage du zinc le liquide filtré obtenu après la précipitation du cuivre; on fait bouillir ce liquide avec de l'acide azotique et on sépare l'oxyde de fer en ajoutant de l'hydroxyde d'ammonium en excès.

Essais de cuivre par la méthode suédoise (page 264). — On fond les minerais de cuivre arsénifères avec du carbonate de potassium et du salpêtre, et l'on essaie pour cuivre le résidu insoluble.

Essais de cuivre par électrolyse (page 262). — On l'emploie lors de l'achat du cuivre de ciment.

Essais de plomb. — Si les substances à essayer pour plomb renferment beaucoup de cuivre, ou de l'antimoine et de l'étain, on dose le plomb par voie humide sous forme de sulfate (page 286) dans l'échantillon lui-même ou bien dans le régule obtenu par fusion dans une tute (page 285).

Essais d'arsenic (voyez page 381).

Essais de soufre. — On essaie pour soufre les minerais qui conviennent pour la fabrication de l'acide sulfurique, ainsi que les produits grillés, afin de connaître le degré du grillage (page 291).

4. *Essais des produits commerciaux.* — De l'or en barres, on prend des peuilles en dessus et en dessous et on en essaie 0,25 gr. d'après la méthode suivie pour les monnaies (page 316).

L'argent est essayé d'après la méthode de *Gay-Lussac* (page 303), et l'on emploie la méthode de *Volhard* pour l'essai préliminaire (page 307).

Chaque mois ou chaque trimestre on analyse, d'après le procédé de *Hampe* (p. 292), un échantillon des *plombs mous* destinés à la vente.

CHAPITRE VIII

ACIDES INORGANIQUES, SELS ALCALINS ET CHLORURE DE CHAUX

(Matières premières et produits de la fabrication de la soude, du salpêtre
de la potasse, etc.)

1. ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE OU ANGLAIS.

Généralités. — Dans les fabriques d'acide sulfurique les *matières premières* et la *fabrication* sont l'objet d'une surveillance et d'un contrôle réguliers. Généralement, on n'essaie pas le *produit* d'une manière régulière, parce que la *matière première* et la *fabrication* fournissent des données suffisantes pour l'appréciation de sa qualité. Parmi les résidus, on essaie de temps en temps les cendres de pyrite au point de vue de leur teneur en soufre.

Matières premières. — *Soufre.* — On l'essaie au point de vue de sa *teneur en eau* et surtout *en cendres*; généralement cette dernière ne dépasse pas 2 pour 100 (elle est souvent de 0,5 pour 100).

Pyrites et autres matières sulfureuses. — Toutes les fois que leur composition et la manière dont elles se comportent au grillage sont connues, on se contente d'y déterminer l'*eau* et le *soufre*. Dans les cendres des pyrites cuivreuses, on ne dose que rarement le cuivre, parce que les cendres sont généralement reprises telles qu'elles sortent des fours par les compagnies minières qui ont fourni les pyrites aux fabriques d'acide sulfurique.

D'après *Lunge*, on essaie, en Angleterre, non seulement le chargement de chaque navire, mais encore les portions de chargements destinées à chaque fabricant; on prélève dans la fabrique, pendant ou après la livraison, en présence d'un agent du vendeur, un gros échantillon moyen, que l'on pulvérise et que l'on réduit convenablement; l'échantillon réduit est ensuite enfermé dans un flacon, qui, après avoir été muni du cachet des deux parties, est expédié à un essayeur du commerce, qui est ordinairement désigné dans le contrat de livraison; la teneur en soufre, évaluée à $\frac{1}{4}$ pour 100 près, est alors payée sur l'analyse faite par l'essayeur. Si, par exemple, la pyrite est achetée à 6 deniers l'unité, cela veut dire que pour chaque unité pour cent de soufre trouvé à l'analyse, il sera payé une somme de 6 deniers par tonne; ainsi, par exemple, pour une teneur en soufre de $48 \frac{1}{4}$ pour 100, on devra payer par tonne $48 \frac{1}{4} \times 6 \text{ d.} = 24 \text{ sh. } 1 \frac{1}{2} \text{ d.}$, ou 32 fr. 15. On compte généralement la tonne à 21 quintaux au lieu de 20, c'est-à-dire que l'on accorde à l'acheteur une bonification de 5 pour 100.

Lorsque la composition de la pyrite n'est pas connue, il est nécessaire de faire-

une analyse complète, car si elle renferme du carbonate de calcium, par exemple, ce dernier se combinera, pendant le grillage, avec une proportion équivalente d'acide sulfurique; s'il existe du sulfate de calcium tout formé, il faudra retrancher de la totalité du soufre trouvé celle qui correspond à l'acide sulfurique du sulfate. Si, après la désagrégation de la pyrite, la solution renferme du plomb ou du zinc, il faut retrancher une quantité de soufre proportionnelle à la quantité de ces métaux, car les sulfures de zinc et de plomb sont pour ainsi dire indécomposables à la température du four à pyrites. Souvent il faut aussi rechercher l'arsenic, parfois la silice, parce que, lorsque la teneur en est élevée, il est à craindre que la pyrite ne présente des propriétés explosives¹, et en outre, si la pyrite est cuivreuse, une grande quantité de silice diminue la valeur des cendres. La valeur commerciale de la pyrite n'est pas influencée par la présence d'or et d'argent.

Pour les *autres minerais et produits métallurgiques* que l'on emploie dans les fabriques d'acide sulfurique à la production de l'acide sulfureux (blende, matte de plomb, matte de cuivre, etc.), voyez Chap. VII, *Métaux*.

Azotate de sodium. — On se contente généralement d'y déterminer la proportion des substances étrangères, notamment l'humidité, le résidu insoluble, les chlorures et les sulfates (ces derniers s'y rencontrent rarement). La somme de tous les éléments étrangers est désignée en Angleterre sous le nom de *degré de réfraction* (un salpêtre du Chili dont la réfraction est $5 \frac{1}{2}$ pour 100 renferme $96 \frac{1}{2}$ pour 100 d'azotate de sodium pur).

Acide azotique. — Comme il est presque toujours fabriqué dans l'usine même, on l'essaie rarement, et alors à l'aide de l'aréomètre seulement; on y détermine tout au plus la teneur en chlore et en acide sulfurique.

Fabrication. — *Fours à soufre ou fours à pyrite*. — *Gaz des fours à soufre ou à pyrite*. — Les gaz sont essayés au point de vue de leur teneur en *acide sulfureux* (on fait généralement 8 essais par 24 heures); ceux des fours à soufre doivent contenir, en volume, jusqu'à 11,25 pour 100 d'acide sulfureux et ceux des fours à pyrite jusqu'à 8,59 pour 100; on y détermine aussi fréquemment la *teneur en oxygène* (pour régler le tirage), dont la proportion oscille entre 11 et 13 pour 100 dans des gaz de grillage de bonne qualité.

Tour de Glover. — L'acide sulfurique nitreux *dénitré* est essayé au point de vue de sa teneur en *composés oxygénés de l'azote*.

Chambres de plomb. — On surveille la formation de l'acide sulfurique dans les chambres en déterminant sa concentration, observant la couleur et l'odeur du mélange gazeux, la température des chambres, souvent aussi en déterminant la teneur de l'acide en acides sulfureux, azoteux, azotique, etc. Afin de pouvoir prélever à chaque instant des échantillons de l'acide qui se forme et ruisselle le long des parois des chambres, on dispose en plusieurs endroits des gouttières munies d'un tube en col de cygne (pour éviter les pertes de gaz). Le niveau de l'acide peut être observé à l'aide d'un tube en verre communiquant avec l'inté-

¹ Quelques espèces de pyrites espagnoles décrépitent en produisant une forte détonation peu de temps après l'allumage, et elles donnent alors une si grande quantité de poudre fine que les grilles des fours sont rapidement obstruées et scorifiées.

rieur de la chambre. On a souvent indiqué, pour se rendre compte de la *production*, un procédé qui consiste à recueillir dans une éprouvette jaugée l'acide égoutté dans un laps de temps déterminé; ce procédé ne peut qu'exceptionnellement fournir des données certaines, parce que la production dépend de circonstances extrêmement variables. Des fenêtres ou lanternes, pratiquées dans les tuyaux de communication des chambres, ou dans les chambres mêmes (notamment dans la dernière), permettent d'observer la *couleur des gaz*; on peut encore se servir de cloches en verre convenablement disposées sur le ciel de la chambre; il suffit de les lever légèrement pour reconnaître la couleur des gaz, qui doit être jaune. Parfois on détermine à l'aide d'un anémomètre (voy. plus loin) l'*intensité du courant* qui règne dans les chambres (à la sortie des gaz). — La *concentration* de l'acide est déterminée à l'aide des aréomètres; dans une fabrication bien conduite elle varie entre 50 et 53° *Baumé*. A la place de l'aréomètre *Baumé*, dont la graduation varie beaucoup, on se sert souvent depuis quelque temps du *densimètre de Fleischer*, et on paraît en être généralement très satisfait. La teneur de l'acide des chambres en *acide azotique* est déterminée (au moins une fois par jour) colorimétriquement, à l'aide de la réaction du sulfate de protoxyde de fer. Dans quelques fabriques, on maintient par des analyses rigoureuses (très longues et très compliquées) une proportion invariable d'acide azotique dans le système des chambres. Pour connaître le *rendement* en acide, il faut, comme l'on sait, multiplier la quantité d'acide produit (que l'on détermine d'après le niveau de l'acide dans les chambres) par le poids spécifique. Il est avantageux d'exprimer la valeur ainsi trouvée en acide d'une concentration déterminée (60 ou 66° *Baumé*, *acide normal de Lunge*). *Lunge* recommande, afin de pouvoir effectuer cette détermination rapidement et à tout moment, d'établir des tables (une pour chacune des chambres), qui donnent directement le volume de l'acide, d'après le niveau qu'il occupe dans les chambres.

Afin de pouvoir calculer en kilogrammes, d'après le nombre ainsi obtenu et le degré à l'aréomètre *Baumé*, la quantité d'*acide normal* correspondante, *Lunge* a dressé une table, qui donne immédiatement pour le degré *Baumé* trouvé le facteur par lequel il faut multiplier la quantité d'acide, exprimée en litres.

DEGRÉS BAUMÉ	FACTEURS pour l'acide normal à 60° B.	FACTEURS pour l'acide normal à 66° B.	DEGRÉS BAUMÉ	FACTEURS pour l'acide normal à 60° B.	FACTEURS pour l'acide normal à 66° B.
20	0,350	0,280	43	0,970	0,818
21	0,352	0,287	44	1,001	0,845
22	0,378	0,316	45	1,034	0,885
23	0,396	0,335	46	1,075	0,907
24	0,418	0,353	47	1,114	0,940
25	0,442	0,374	48	1,172	0,973
26	0,465	0,391	49	1,196	1,010
27	0,488	0,414	50	1,253	1,041
28	0,512	0,435	51	1,280	1,070
29	0,538	0,455	52	1,319	1,113
30	0,565	0,477	53	1,363	1,151
31	0,589	0,498	54	1,410	1,188
32	0,622	0,525	55	1,460	1,232
33	0,648	0,545	56	1,509	1,275
34	0,677	0,572	57	1,563	1,321
35	0,706	0,596	58	1,616	1,365
36	0,734	0,619	59	1,670	1,400
37	0,770	0,649	60	1,714	1,452
38	0,798	0,674	61	1,782	1,502
39	0,829	0,700	62	1,853	1,566
40	0,865	0,725	63	1,922	1,622
41	0,897	0,758	64	2,000	1,701
42	0,929	0,784	65	2,100	1,773

Exemple: 24 350 litres d'acide à 49° Baumé correspondent à $24\ 350 \times 1,196 = 29\ 123$ kgr. d'acide normal, c'est-à-dire d'acide à 60° Baumé.

Tour de Gay-Lussac. — On contrôle les gaz à l'entrée de la tour de Gay-Lussac en observant leur couleur à travers une fenêtre (lanterne) pratiquée dans le tuyau de communication; parfois (rarement) on détermine leur teneur en acide sulfureux et en composés oxygénés de l'azote.

*Gaz à la sortie de la tour de Gay-Lussac*¹. — On y détermine également la teneur en oxygène (d'après Gerstenhoefer, elle est en moyenne de 6 pour 100 en volume), parfois aussi la teneur en acide sulfureux, en acide azoteux (qui est en moyenne de 0,075 pour 100 en volume dans la fabrique de Mulden, près Freiberg), quelquefois encore, en mauvaise marche, le bioxyde d'azote, le protoxyde d'azote et l'acide hypoazotique. Souvent aussi on détermine la vitesse du courant gazeux. L'acide sulfurique nitreux qui s'écoule du Gay-Lussac est continuelle-

¹ D'après Lunge, dans les meilleures fabriques du continent, on ne soumet à un examen analytique que les gaz de grillage avant leur entrée dans le système des chambres et les gaz sortant du Gay-Lussac.

ment essayé au point de vue de sa teneur en *composés oxygénés de l'azote*. Celle-ci ne doit jamais être inférieure à 1 pour 100, ni supérieure à 2,5 pour 100 en $Az^2 O^3$.

La *première concentration* (à 60° Baumé) est contrôlée directement à l'aide de l'aréomètre, la *deuxième* (à 66° Baumé) indirectement d'après le degré de l'acide distillé (*petites eaux*). Ce degré doit être fixé pour chaque appareil, il dépend aussi de la concentration de l'acide des chaudières qui alimentent l'appareil; *Cl. Winkler* recommande de faire l'essai de l'*hydrogène sulfuré employé pour éliminer l'arsenic* de l'acide sulfurique.

Produits. Acide du commerce. — Son essai se borne à la détermination de la teneur en acide sulfurique, que l'on effectue ordinairement par la méthode aréométrique, ou plus exactement par voie acidimétrique.

Cendres de pyrite. — On les essaie (comme les pyrites elles-mêmes) au point de vue de leur teneur en soufre (qui ne doit pas s'élever au-dessus de 4 pour 100).

Pour l'essai *des autres produits secondaires* (mattes de cuivre et de plomb grillées, etc.), voyez Chap. VII, *Métaux*.

MATIÈRES PREMIÈRES.

Soufre. Détermination de la teneur en eau. — On pulvérise finement un échantillon de 10 gr. environ et on le chauffe pendant assez longtemps (au bain-marie) à la température de 100°.

Détermination de la cendre. — On incinère environ 10 gr. de la substance dans un creuset ou une capsule en porcelaine.

Pyrites et autres matières sulfurées. — *Détermination de l'humidité.* — D'après *Frésenius*¹, un échantillon de 25 gr. environ de pyrite non pulvérisée est chauffé pendant 4 heures au bain-marie, sur un verre de montre de 6 à 7 centimètres de diamètre. (La perte est, d'après les analyses de *Frésenius*, de 0,132 à 0,156 pour 100.)

Dosage du soufre. — La désagrégation par voie humide, à l'aide de l'eau régale, est indiquée par *Lunge* comme la méthode la meilleure, la plus exacte et la plus économique. *Frésenius*² a trouvé que les résultats obtenus par ce procédé ne sont pas concordants et que la teneur en soufre peut être trouvée trop faible de 1/5 pour 100. L'erreur est occasionnée, d'après *Frésenius*, par la solubilité du sulfate de baryum dans une solution de perchlorure de fer et par cette circonstance que le sulfate de baryum qui se précipite renferme du fer et ne peut que difficilement en être séparé³.

Frésenius recommande le procédé par fusion avec du salpêtre, qu'il a étudié

¹ Zeitschr. f. anal. Chem., t. XVI, p. 355.

² *Ibid.*, t. XIX, p. 53.

³ *Lunge* reconnaît (Chem., Zeit., 1880, p. 83) la solubilité du sulfate de baryum dans une solution acide de perchlorure de fer; il recommande par suite de laisser déposer pendant assez longtemps le sulfate de baryum avant de le filtrer et de le purifier après la calcination. *Lunge* n'a pas observé de coloration rouge du précipité; il considère toujours sa méthode comme la plus convenable pour les besoins de l'industrie et croit que l'excès de soufre trouvé par *Frésenius* provient du sulfate de baryum et du sulfure de plomb contenus dans les pyrites essayées.

avec soin (voy. plus loin); bien que ce procédé soit plus compliqué que la méthode par l'eau régale et qu'il ne soit applicable que sur de petits échantillons, ne dépassant pas le poids de 0,5 gr., c'est cependant le plus exact, et pour cette raison nous le décrivons à côté de celui de *Lunge*.

Parmi les autres procédés, nous mentionnerons l'emploi de l'acide azotique rouge fumant (*Frésenius*) ou du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique ou du chlorate de potassium et de l'acide azotique (densité 1,56), à la place de l'eau régale. Un grand nombre de chimistes ont reconnu inapplicable la méthode de *Pelouze*¹, qui consiste à mélanger et à chauffer au rouge la pyrite finement pulvérisée avec du chlorate de potassium, de l'azotate de potassium, du chlorure de sodium et une quantité exactement pesée de carbonate de sodium, puis à dissoudre dans l'eau la masse fondue, filtrer la solution, laver le précipité et déterminer par voie alcalimétrique le carbonate de sodium qui n'a pas été transformé en sulfate. — *Kolb* propose de mélanger le minerai finement pulvérisé avec 5 gr. de carbonate de sodium et 50 gr. d'oxyde de cuivre, de fondre le mélange au rouge sombre, de traiter la masse fondue par l'eau chaude, de filtrer et de déterminer volumétriquement le carbonate de sodium en excès dans le liquide filtré. — Dans les fabriques de Freiberg on mélange, d'après *Schwarzenberg*, 1 gr. de pyrite finement pulvérisée avec 2 gr. de carbonate de sodium anhydre et une quantité égale de salpêtre; on fond le mélange dans une petite capsule en fer au fourneau à moufle chauffé au rouge, on dissout la masse fondue dans l'eau chaude; on filtre dans un gobelet de verre renfermant de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour saturer le carbonate de sodium en excès. On fait bouillir pendant quelques instants et on détermine l'acide sulfurique à l'aide d'une solution titrée de chlorure de baryum. *Liebig* (communication privée) recommande beaucoup cette méthode modifiée par l'emploi du procédé de *Wildenstein* pour le titrage de l'acide sulfurique². *Liebig* a introduit avec succès cette méthode dans plusieurs fabriques; elle est d'une exécution facile; un jeune garçon de 14 à 15 ans, bien dressé, peut effectuer, après un court exercice et en employant 2 à 3 cloches à titrage (voir plus loin), tous les jours 20 à 24 essais en 6 à 8 heures de travail, avec une approximation de 0,25 à 0,5 pour 100. Dans la fabrique Rhenania on effectue parfois en un jour, à l'aide de cette méthode, 30 à 40 essais de cendres de pyrites, de pyrites crues, de blends crues et de blends grillées. C'est pourquoi nous avons décrit ce procédé avec détails (voyez plus loin). *Fahlberg et Iles*³ recommandent de fondre dans un creuset d'argent le sulfure métallique avec de l'hydroxyde de potassium (au moins 25 gr. pour 0,1 gr. de soufre), d'épuiser la masse par l'eau, d'oxyder dans la liqueur filtrée avec du brome les sous-oxydes du soufre et de précipiter ensuite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

L'analyse mécanique des pyrites d'après *Anthon*⁴ est trop grossière et trop incertaine, même pour des déterminations purement approximatives. On prend un tube

¹ *Comptes rendus*, t. LIII, p. 685.

² *Frésenius, Analyse quantitative*, 4^e édition française, p. 333.

³ *Berichte d. deutsch chem. Gesellschaft*, t. XI, p. 1187.

⁴ *Dingl. Journ.*, t. CLXI, p. 115.

de verre, on y met successivement 8 gr. de pyrite pulvérisée et 8 gr. de quartz en poudre, on marque chaque fois la hauteur atteinte dans le tube, on partage l'intervalle entre ces deux niveaux en 50 divisions et l'on observe à quelle division atteignent 8 gr. de la pyrite à essayer pulvérisée. Suivant l'auteur, on peut de cette façon déterminer la teneur en soufre à 2 pour 100 près.

Pratique des analyses. Procédé de Frésenius (fusion avec le salpêtre). — Pour obtenir un échantillon on broie une assez grande quantité de pyrite et on la fait passer à travers un tamis à mailles de 3 mm. On mélange intimement un quart de la poudre grossière ainsi obtenue et on la pulvérise plus finement, de manière à pouvoir la faire passer à travers un tamis à mailles de 0,6 mm. 15 gr. de la poudre ainsi obtenue, intimement mélangée, sont finement porphyrisés dans un mortier d'agate, et ensuite déshydratés par chauffage pendant 4 heures au bain-marie. On en mélange 0,5 gr. dans un grand creuset de platine, à l'aide d'une baguette de verre, avec 10 gr. d'un mélange de 2 parties de carbonate de sodium desséché et de 1 partie d'azotate de potassium (qui tous les deux, naturellement, ne doivent pas contenir d'acide sulfurique), on recouvre avec une couche du même mélange (carbonate de sodium et azotate de potassium) et l'on fond pendant quelque temps sur une lampe de Berzélius (le gaz d'éclairage peut introduire du soufre dans la masse fondue). On épuise la masse fondue avec de l'eau et, afin de précipiter la quantité d'oxyde de plomb qui a pu entrer en solution, on fait passer un courant d'acide carbonique dans la liqueur alcaline, jusqu'à ce que l'alcali caustique soit transformé en carbonate; on décante la solution sur un filtre, on fait bouillir le résidu avec une solution de carbonate de sodium, on filtre et on lave avec de l'eau bouillante, à laquelle on a ajouté un peu de carbonate de sodium, jusqu'à ce que l'on ne reconnaisse plus de traces d'acide sulfurique dans les eaux de lavage. On acidule avec de l'acide chlorhydrique pur la liqueur filtrée et les eaux de lavage recueillies dans un ballon, on évapore la liqueur à plusieurs reprises, dans une capsule en porcelaine, avec de l'acide chlorhydrique pur pour chasser l'acide azotique; on humecte avec 2 C. C. d'acide chlorhydrique étendu, on filtre, on précipite la solution par le chlorure de baryum en léger excès et l'on termine le dosage à la manière ordinaire. Comme souvent le sulfate de baryum ainsi obtenu n'est pas encore tout à fait pur, on le chauffe à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique étendu (dans le creuset de platine), on étend, on décante le liquide sur un petit filtre, on l'évapore au bain-marie presque à siccité, après addition de quelques gouttes de chlorure de baryum, on reprend par l'eau, on filtre à travers le petit filtre, on lave complètement, on brûle le filtre dans la spirale de platine au-dessus du creuset qui renferme la portion principale du sulfate de baryum calciné, on chauffe au rouge et on pèse. (Le poids ainsi obtenu ne diffère généralement que de quelques milligrammes de celui trouvé précédemment.)

Procédé de Wildenstein, d'après M. Liebig (communication privée). — On fond, dans une petite capsule en fer, un échantillon de pyrite du poids de 0,5 à 1 gr. avec du carbonate de sodium et du salpêtre (d'après la méthode de Frésenius). On dissout la masse fondue dans l'eau; la solution acidulée et chaude est versée dans une petite cloche A (fig. 113) de 1 litre de capacité, qui renferme un petit filtre siphon B, et l'on titre avec une solution $\frac{5}{8}$ normale de chlorure de baryum. Si l'on a employé 1 gr. de pyrite, 1 C. C. de la solution de chlorure de baryum

correspondra à 0,1 de soufre. Quelques gouttes (0,1 à 0,2 C.C.) suffiront pour déterminer dans la liqueur filtrée une réaction très nette¹. Lorsqu'on a dépassé la limite, on ajoute un ou plusieurs centimètres cubes d'une solution équivalente d'acide sulfurique et l'on titre de nouveau avec le chlorure de baryum. On retranche naturellement le nombre de C. C. de la liqueur sulfurique ajoutée, de la quantité de solution barytique employée.

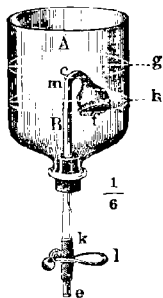


Fig. 115.

Procédé de Lunge par l'eau régale. — Lunge décrit son procédé de la manière suivante : La pyrite, très finement pulvérisée et tamisée², est attaquée dans un grand gobelet de verre couvert ou dans un flacon d'Erlenmeyer avec 50 parties d'eau régale (1 partie d'acide chlorhydrique fumant et 3 à 4 parties d'acide azotique à 1,36-1,4 de densité) ; si la réaction ne se produit pas immédiatement à froid, on chauffe lentement au bain-marie jusqu'à ce qu'elle se déclare violemment ; à ce moment, il faut retirer le vase du bain marie et ne l'y replacer que lorsque la réaction est

devenue très faible ; généralement la désagrégation est complète au bout de 10 minutes.

On voit très rarement du soufre se séparer à la surface du liquide. Le résidu insoluble peut, outre de la silice et des silicates, renfermer un peu de sulfate de plomb ou de sulfate de baryum. Le soufre de ces combinaisons n'a aucune valeur pour les fabricants, et par suite il n'est pas déterminé. Le sulfate de plomb étant assez soluble dans les liqueurs acides concentrées, peut être partiellement entré en solution, mais il est en majeure partie séparé par le traitement ultérieur. Il faut d'abord éliminer de la solution la totalité de l'acide azotique, car la détermination de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum en présence de l'acide azotique ou de ses sels fournit, comme l'on sait, des résultats notablement trop élevés. On évapore à siccité (à la fin au bain-marie) avec un excès d'acide chlorhydrique (par ce traitement la silice qui a pu se dissoudre devient insoluble), on arrose la masse desséchée avec un peu d'acide chlorhydrique très concentré ; afin de s'assurer si, en chauffant faiblement, il ne se dégage plus de vapeurs rouges et si l'on perçoit l'odeur des composés oxygénés de l'azote, on étend ensuite avec de l'eau bouillante et l'on filtre. On ne doit pas, dans cette opération, ajouter un grand excès d'acide chlorhydrique, car le sulfate de baryum n'est pas tout à fait insoluble à chaud dans les acides concentrés, d'autre part, il faut que la quantité d'acide soit suffisante pour dissoudre tous les sels de fer. On ajoute à la solution limpide bouillante une solution chaude de chlorure de baryum, de préférence, pour éviter un trop grand excès, une quantité mesurée d'une solution concentrée dont on connaît le titre et qui sera en tous cas plus que suffisante pour précipiter tout l'acide sulfurique. Si l'on procède exactement de la manière indiquée, le sulfate se déposera toujours

¹ On la reconnaît très bien surtout en posant le vase sur un miroir.

² On doit commencer la pulvérisation au mortier d'acier ou bien en frappant avec un marteau la pyrite enveloppée de papier, ensuite on continue dans un mortier d'agate et non dans un mortier de porcelaine ou de grès, comme on a l'habitude de le faire en Angleterre.

complètement en quelques secondes, il ne passera rien à travers le filtre et la solution filtrée ne se troublera jamais par le repos. On pourra, par conséquent, jeter sur le filtre, quelques minutes après la précipitation, la liqueur presque bouillante, ce qui accélère beaucoup le travail et est surtout important dans les fabriques. La solution claire est décantée autant que possible du précipité dense et grenu ; on verse sur celui-ci de l'eau bouillante, à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on porte à l'ébullition pendant un instant, et l'on peut de nouveau décanter après deux minutes. On renouvelle cette opération encore deux ou trois fois, mais sans addition d'acide chlorhydrique, puis on porte le précipité sur le filtre. Après un lavage très court, la liqueur filtrée est déjà complètement neutre et exempte de matières dissoutes. On dessèche alors le filtre, on l'incinère, après en avoir séparé le précipité, dans un creuset de platine incliné, on ajoute le précipité, on chauffe au rouge (modérément) et l'on compte pour 100 parties de sulfate de baryum trouvé, 13,754 gr. de soufre. Le sulfate de baryum ne doit pas être aggloméré après la calcination, il ne doit pas présenter de réaction alcaline après avoir été humecté, et lorsque l'on chauffe avec de l'acide chlorhydrique étendu, celui-ci ne doit pas dissoudre de baryum. Il arrive parfois, même lorsque la solution était assez acide avant la précipitation, que le sulfate de baryum présente une coloration jaunâtre due à de l'oxyde de fer ou à du sulfate de peroxyde de fer basique entraînés et que cette coloration ne disparaît pas après ébullition avec de l'acide chlorhydrique étendu ; mais la quantité de fer qui reste avec le sulfate de baryum est ordinairement si faible, qu'il ne peut en résulter qu'une erreur insignifiante, surtout pour une analyse industrielle. Mais si l'on veut avoir des résultats absolument exacts, il faut faire digérer le sulfate de baryum, après calcination, avec de l'acide chlorhydrique moyennement concentré et calciner de nouveau (voyez du reste page 395), ou bien le fondre avec du carbonate de sodium, épuiser la masse fondue par l'eau bouillante, aciduler et précipiter. Si l'on opère exactement comme il a été décrit, c'est-à-dire sur des liqueurs bien bouillantes, si l'on précipite avec du chlorure de baryum chaud, si l'on décante immédiatement, si l'on porte de nouveau à l'ébullition, si l'on décante, etc., tout ce travail ne demandera qu'un peu plus de temps qu'un dosage volumétrique, si l'on opère sur de grandes quantités (2 à 3 gr.), et souvent moins de temps, si l'on opère sur de petites quantités.

Salpêtre¹. — Pour la *détermination de l'eau*, on dessèche un échantillon d'environ 10 gr. dans une capsule de porcelaine tarée et l'on repèse ; on dissout ensuite dans l'eau, on sépare par filtration le résidu peu considérable qu'il peut y avoir et l'on amène la liqueur à un volume déterminé, par exemple à 200 C. C. La partie insoluble restée sur le filtre est desséchée, calcinée et pesée (*résidu insoluble*). Une portion de la solution, par exemple 20 C. C., est titrée avec l'azotate d'argent et le bichromate de potassium comme indicateur (*chlorures*). On détermine le *sulfate*, sur une autre portion, avec le chlorure de baryum. Si l'on doit déterminer directement la teneur en *acide azotique*, on procède comme il est indiqué pages 409 et suivantes.

¹ Voyez aussi *Salpêtre*, dans ce Chapitre et dans les Chapitres IX et X.

Acide azotique. — Voy. pages 426 et suivantes.

FABRICATION.

Fours à soufre et fours à pyrite. — *Teneur des gaz de grillage en acide*

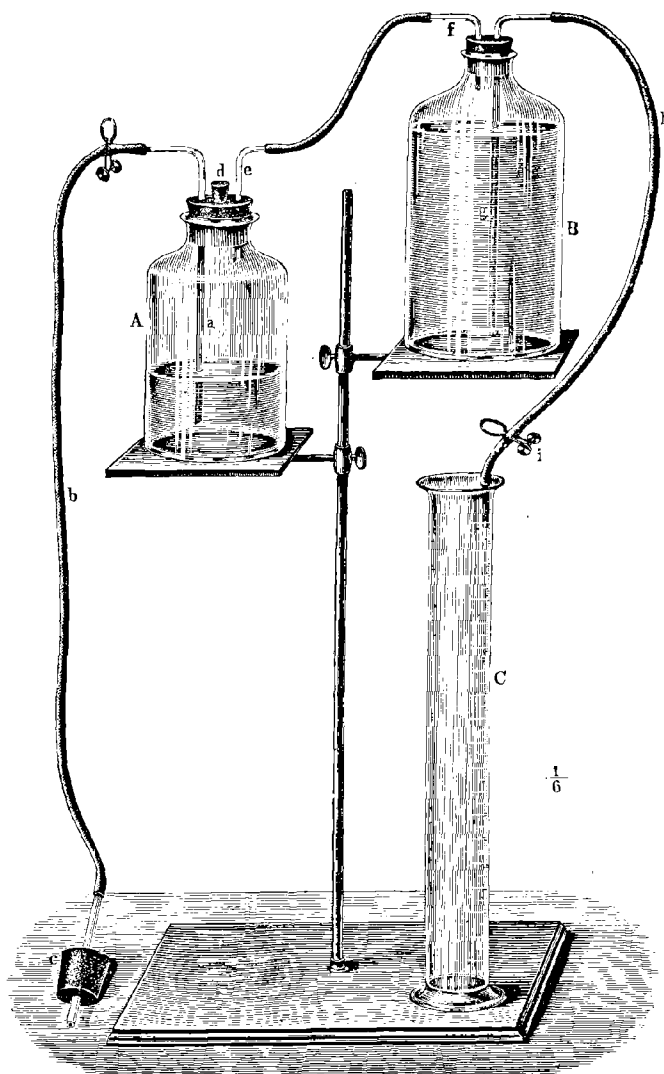


Fig. 114. Appareil pour le dosage de l'acide sulfureux dans les gaz de grillage.

sulfureux. — La détermination de l'acide sulfureux s'effectue généralement d'après la *méthode de Reich*. Le procédé repose sur ce fait, que l'iode est trans-

formé, par l'acide sulfureux et l'eau, en acide iodhydrique [$2I + SO^2 + 2H^2O = 2HI + SO^2(OH)^2$] et que l'on peut facilement reconnaître, par la formation d'iode d'amidon, la fin de la réaction. L'appareil primitivement indiqué par *Reich*¹ est remplacé presque partout par un dispositif moins coûteux, meilleur et plus solide, que *Lunge* décrit de la manière suivante : A (fig. 114) est un flacon à large col d'une capacité d'environ 1 litre, muni d'un bouchon en caoutchouc à 3 trous². L'un des trous est traversé par le tube de verre *a*, qui établit, à l'aide du tube de caoutchouc *b*, la communication avec la source gazeuse. A cet effet, on pratique dans le tuyau de conduite du gaz, à un endroit convenable, une ouverture dans laquelle s'adapte exactement le bouchon de caoutchouc *c*. Le deuxième trou du bouchon est un peu plus large et fermé par le petit bouchon *d*, par le troisième trou passe le tube coudé *e*, qui est en communication avec le tube correspondant *f* du flacon B pouvant contenir 2 à 3 litres. Ce dernier sert d'aspirateur; à cet effet, le tube de verre *g*, qui plonge jusqu'au fond du flacon, se prolonge par un tube en caoutchouc fermé à son extrémité par la pince *i*, et sert de siphon, lorsqu'il est rempli. C est une éprouvette graduée de 250 C. C.

Pour se servir de l'appareil, on enfonce le bouchon *c* dans l'ouverture du tuyau de conduite qui amène le gaz dans lequel on doit doser l'acide sulfureux. On remplit ensuite A environ à moitié avec de l'eau, et l'on ajoute un peu de solution d'amidon; B est presque complètement rempli d'eau. On additionne ensuite l'eau du flacon A d'une solution d'iode (préparée d'après les indications de *Mohr* et contenant dans 1 litre 1,27 gr. d'iode dissous dans de l'iodure de potassium), jusqu'à ce que le liquide prenne une coloration bleue intense (par suite de la formation d'iodure d'amidon)³. Après avoir bien fermé toutes les ouvertures, ainsi que la pince du tube de caoutchouc *b*, de telle sorte qu'il ne puisse pénétrer d'air en A, on ouvre la pince *i* pour reconnaître si l'appareil ne perd pas; il ne doit s'écouler de l'eau que pendant un temps très court. On ferme maintenant la pince *i*, on ouvre *b* et ensuite *i* de manière à ce que l'eau s'écoule lentement et que le mélange gazeux qui doit être essayé pénètre dans le flacon bulle à bulle par *a*, et se dégage à travers l'eau fortement colorée. Dès que la décoloration a lieu, on ferme *i*. Par cette opération préalable on a rempli avec le gaz à essayer les tubes de conduite *a* et *b*. On verse ensuite par l'ouverture *d*, dans le flacon A, un volume mesuré (*n* C. C.) de solution d'iode, ce qui détermine naturellement de nouveau une coloration bleue; on rebouche *d*, on ouvre avec précaution *i* et on laisse écouler de l'eau jusqu'à ce que le liquide dans le tube *a*, qui s'était élevé à la hauteur du niveau extérieur, lorsqu'on a ouvert *b*, redescende à l'extrémité du tube. Cette opération a pour but de ramener le gaz dans le flacon A à la pression sous laquelle il se trouvera à la fin de l'expérience; on ferme ensuite rapidement *i*; on jette toute l'eau écoulée jusqu'à présent et l'on replace l'éprouvette graduée vide sous le tube *i*. On ouvre ensuite *i* avec la main

¹ C. BALLING, *Manuel de l'Art de l'Essayeur*, p. 575.

² *Cl. Winkler* recommande d'employer, à la place de ce flacon, une petite éprouvette à absorption, parce qu'on peut observer plus facilement la marche de la réaction.

³ *Cl. Winkler* recommande l'addition d'un peu d'ammoniaque ou de bicarbonate de sodium. De cette façon on n'a pas à craindre qu'une partie de l'acide sulfureux ne soit pas absorbée.

droite, ce qui détermine l'aspiration du gaz à travers A et l'on agite le flacon avec la main gauche, jusqu'à ce que le gaz traversant le liquide ait déterminé la décoloration. On ferme alors le robinet *i* (que l'on avait gardé dans la main droite) et on lit le volume d'eau écoulée dans l'éprouvette (*m* C. C.). Si l'on veut faire immédiatement un nouvel essai, on peut, sans rien changer à l'appareil, introduire une nouvelle quantité de solution d'iode et recommencer comme précédemment. Après un certain nombre d'opérations, A se charge tellement d'acide iodhydrique que celui-ci se décomposant spontanément remet de l'iode en liberté; il faut alors remplir A avec de l'eau fraîche contenant un peu d'amidon. Les *n* C. C. de solution d'iode indiquent, par leur décoloration, $n \times 0,00052$ gr. d'acide sulfureux qui occupent à la température de 0° et à 760 mm. de pression, un volume de $0,1114 \times n$ C. C. Comme le volume de l'eau écoulée, par conséquent aussi celui du gaz aspiré à travers A, est de *m* C. C., il en résulte que ce volume du mélange gazeux aspiré était, avant l'absorption de l'acide sulfureux qu'il renfermait, $m + 0,1114 n$ C. C., et la teneur de ce mélange gazeux en acide sulfureux, en négligeant les corrections barométrique et thermométrique (qui dans la plupart des cas sont inutiles), est $\frac{100 \times 0,1114 n}{m + 0,1114 n}$ ou $\frac{11,14 n}{m + 0,1114 n}$ pour cent en volumes. Lorsque la teneur des gaz en acide sulfureux est très faible, comme c'est généralement le cas, ainsi si *m* est très grand par rapport à *n*, on pourra poser : $\frac{11,14 n}{m}$.

Si l'on introduit toujours dans le flacon A 10 C. C. de la solution normale décime d'iode (= 12,7 gr. par litre), par conséquent, si *n* est toujours égal à 10, cette quantité correspondra, d'après la formule que l'on vient de développer, à 11,14 C. C. d'acide sulfureux à 0° et 760 mm. de pression, et il suffira de multiplier ce nombre par 100 et de le diviser par le nombre de C. C. d'eau écoulée dans l'éprouvette graduée (*m*) + 11,14 (en nombres ronds, 11) pour trouver la teneur centésimale du gaz en acide sulfureux. La table suivante dispense de tout calcul. Lorsqu'on emploie 10 C. C. d'une solution normale décime d'iode (= 0,1271 = 0,052 SO²), la proportion d'acide sulfureux correspondant aux nombres suivants de C. C. d'eau écoulée, sera :

Centimètres cubes d'eau écoulés.	Teneur centésimale en volume du gaz en SO ² .
82.	12
86.	11,5
90.	11
95.	10,5
100.	10
106.	9,5
115.	9
120.	8,5
128.	8
138.	7,5
148.	7
160.	6,5
175.	6
192.	5,5
212.	5

M. Liebig (communication privée) emploie (pour faciliter le service de surveillance et éviter les causes d'erreur) une solution d'iode renfermant 11,4 gr. d'iode par litre (11,44 : 12,7 = 10,0 : x ; $x = 11,4$); il suffit alors, pour trouver la teneur centésimale en SO^2 en volume, de diviser par 1000 le nombre C. C. d'eau (lorsqu'on emploie 10 C. C. de la solution d'iode) + 10 C. C. (pour SO^2 absorbé). L'usage de la table est rendu inutile par ce calcul très simple.

Le procédé de *Reich* suppose que le gaz à essayer ne renferme pas trop de composés oxygénés de l'azote; il ne peut, par suite, s'appliquer à l'essai des gaz à la sortie des chambres; l'acide iodhydrique formé par l'acide sulfureux serait oxydé au fur et à mesure de sa production et, en mettant de l'iode en liberté, il donnerait lieu à la formation d'iodure d'amidon. Toutefois, la méthode est encore applicable lorsque la teneur du gaz en oxydes de l'azote est faible; on pourra même prendre le gaz en un endroit où il est déjà mélangé avec des gaz azotiques. En marche ordinaire, les gaz renferment, avant leur entrée dans les chambres, pour 100 parties d'acide sulfureux, seulement 1,85 d'acide azotique ou une quantité équivalente d'acide azoteux ou d'acide hypoazotique. On sait que, dans des solutions aqueuses aussi étendues qu'elles le sont dans le procédé de *Reich*, l'acide azotique n'exerce presque pas d'action oxydante sur l'acide sulfureux; l'action oxydante de l'acide azoteux et de l'acide hypoazotique est un peu plus grande, mais même dans le cas où il ne se formerait que de l'acide hypoazotique, il ne pourrait oxyder tout au plus qu'une proportion équivalente d'acide sulfureux [$\text{AzO}^2 + \text{H}^2\text{O} + \text{SO}^2 = \text{SO}^2(\text{OH})^2 + \text{AzO}$; 46 AzO^2 oxydent par conséquent 64 SO^2 ou 1,35 AzO^2 (la proportion équivalente à 1,85 HAzO^2) seulement 1,88 SO^2]; dans les plus mauvaises conditions (qui ne sont jamais réalisées dans la pratique), sur 100 parties d'acide sulfureux, 1,88 parties peuvent être oxydées par les acides de l'azote, au lieu de l'être par l'iode. Par suite de cette erreur, qui ne peut se produire que dans les cas les plus défavorables, le dosage serait trouvé, pour une teneur de 10 p. 100, par exemple, seulement de 0,188 trop faible. Avec de l'acide azoteux, l'erreur n'atteindrait que la moitié.

*Teneur des gaz de grillage en oxygène*¹. — La teneur en oxygène est généralement déterminée dans une prise d'essai du gaz par absorption à l'aide du *pyrogallate de potassium*. L'objection que *Calvert* a faite à cette méthode, d'après laquelle il se formerait de l'oxyde de carbone par l'action du pyrogallate de potassium sur l'oxygène, ne s'applique pas aux essais dont il va être question, car *Poleck*² a trouvé que la formation d'oxyde de carbone n'a pas lieu dans des mélanges gazeux contenant jusqu'à 20 pour 100 en volume d'oxygène, mélanges qui ne se rencontrent jamais dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Autrefois, le *phosphore* (proposé récemment par *Lindemann*) était aussi employé pour l'absorption. L'avantage qu'on lui a reconnu sur le pyrogallate de potassium de ne point absorber (comme celui-ci) l'acide sulfureux et les composés nitreux ne mérite pas d'être pris en considération, car les erreurs qui résultent de l'emploi du pyrogallate de potassium sont si minimes, qu'il n'y a pas lieu de s'en occuper dans la fabrication (*Bole*). On a également proposé l'emploi

¹ Généralement elle n'est déterminée que dans les gaz à la sortie du Gay-Lussac.

² *Zeitschrift für anal. Chem.*, 1869, p. 451.

de l'*hydroxyde de fer* et du *chlorure de cuivre ammoniacal*; le premier est d'un usage trop incommode dans la fabrication; on se sert du second dans l'appareil *Orsat*, modifié par *Aron* et d'autres, qui est en usage dans les fabriques d'acide sulfurique, quoiqu'il soit coûteux et ne fournisse pas des résultats absolument exacts, mais son maniement est très commode. On doit lui préférer la burette à gaz de *Winkler*, qui, plus facile à manier, fournit des résultats plus exacts et est d'un prix moins élevé. *Lunge* recommande, pour avoir une moyenne de la composition des gaz des chambres, d'aspirer pendant un temps assez long, par exemple pendant 24 heures, une grande quantité de gaz, 50 litres environ, et de remplir ensuite les appareils servant au dosage avec un échantillon moyen retiré de l'aspirateur.

Dosage de l'oxygène à l'aide du pyrogallate de potassium. — On peut se servir dans ce but de l'appareil suivant, construit par *Max Liebig*. Cet appareil, qui

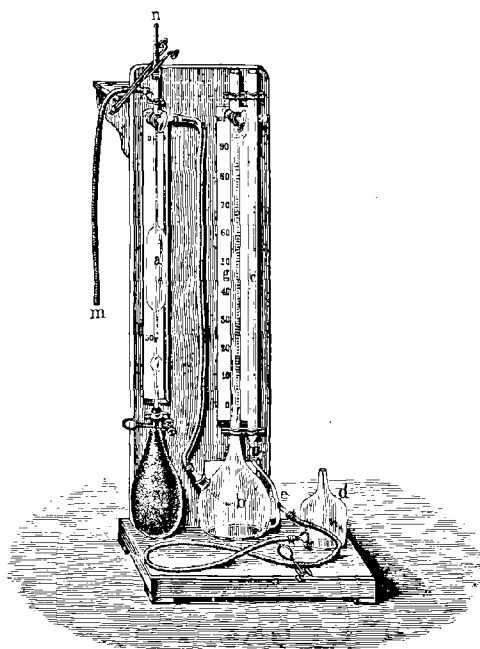


Fig. 115. Appareil pour le dosage de l'oxygène dans les gaz de grillage.

permet une détermination extrêmement rapide (en 3 minutes), est représenté par la figure 115. Il se compose de trois parties principales : 1° une pipette *a*, qui sert à aspirer et à mesurer le gaz à analyser; 2° un récipient *b*, qui se prolonge en un tube gradué *g* et dans lequel l'oxygène est absorbé par le pyrogallate de potassium; 3° un tube *c*, communiquant avec un flacon *d*, qui sert pour régler la pression du gaz renfermé en *b*. La capacité de la pipette *a*, entre les points 0 et 50, est de 50 C. C. La partie inférieure de cette pipette vient s'engager dans le col d'une poire en caoutchouc et est munie d'un tube en caoutchouc qui descend jusqu'au fond de la poire. Celle-ci contient de l'eau destinée à produire une fermeture hydraulique. En comprimant la poire, on peut remplir la pipette d'eau

et la vider en cessant de presser. Le petit tube de caoutchouc qui descend dans la poire est fermé par la pince *q*. A l'aide du robinet à trois voies α et de la pince en laiton qui se trouve au-dessus, à l'extrémité supérieure de la pipette *a*, on peut mettre α en communication avec le tube en caoutchouc β , et tous deux avec l'air extérieur et l'enceinte dans laquelle on doit prendre le gaz à analyser. Le tube *g* est divisé en dixièmes de C. C. de bas en haut, de telle sorte que le trait 100 (= 50 C. C.) se trouve immédiatement au niveau du robinet γ . Cette division permet de lire directement les centimètres cubes d'oxygène absorbé sur 100 vo-

lumes de gaz. Le récipient *b* porte une tubulure qui reçoit le tube β et une deuxième pour le tube en T, *e*. Lorsque *c* est complètement vide, le niveau dans le flacon *d* ne doit pas s'élever au-dessus du point d'attache du tube en T. On obtient ce résultat en enfonçant le flacon d'environ 3 centimètres dans le support en bois.

Pour se servir de l'appareil, on remplit *g* (et *b*) exactement jusqu'au robinet γ et *c* jusqu'au bord, avec une solution concentrée de 20 gr. d'hydroxyde de potassium et de 10 gr. d'acide pyrogallique. L'appareil ainsi chargé peut servir à un grand nombre d'analyses. Le tube β doit être rempli jusqu'au robinet α , *d* ne doit plus contenir que très peu de liquide. On ouvre ensuite la pince du tube en caoutchouc, qui fait communiquer *e* et *d*. Les tubes *c* et *d* se vident jusqu'au point de soudure. En même temps on fait communiquer *a*, qui est rempli d'eau, avec le tube *m* et, par suite, avec l'enceinte dans laquelle on doit prendre le gaz à analyser. En desserrant la pince *q*, le tube *a* se remplit de gaz, tandis que l'eau s'écoule dans la poire. On chasse l'air qui remplit les tubes de conduite en comprimant à plusieurs reprises la poire, fermant à chaque fois *m* et laissant écouler l'eau. Finalement, on laisse écouler l'eau en *a* jusqu'au-dessous de la petite boule que l'on voit dans la figure; à l'aide du robinet à trois voies α , on met β en communication avec l'enceinte renfermant le gaz à analyser, et on le remplit de gaz jusqu'à la pointe qui se trouve dans le flacon *b*. A ce moment, la pipette *a* est fermée par le robinet α . En pressant la poire de caoutchouc, on fait monter le liquide exactement jusqu'au trait marqué 50; par suite, le gaz est comprimé en *a*. Dès que le petit tube β s'est complètement vidé, on met *a*, à l'aide du robinet α , par *n*, en communication avec l'air extérieur, afin de ramener la pression du gaz à celle de l'atmosphère; *m* est fermé automatiquement par la pince. Après avoir finalement établi la communication entre *a* et β , on chasse le gaz renfermé en *a* à travers le liquide absorbant dans le tube *g* et l'oxygène est ainsi complètement absorbé. Dès que le liquide a atteint en *a* le trait supérieur (0), on ferme le robinet à pince *q*. Une quantité de liquide égale au volume du gaz qui pénètre dans *g* s'écoule par le tube en T, *e*, dans le flacon *d*. On évite la formation d'écume par le dégagement des bulles gazeuses, laquelle empêcherait de faire une lecture exacte, en versant un peu d'eau dans le tube qui se trouve au-dessus du robinet γ et laissant couler le liquide contre les parois, après avoir ouvert γ avec précaution. On soulève ensuite *d* à une hauteur telle que le niveau du liquide soit le même en *c* qu'en *g*, on ferme le robinet et on fait la lecture.

Pour faire un nouvel essai, il suffit d'ouvrir la pince γ , puis, en soulevant *d* (ou en le posant sur une planchette fixée derrière le support), de remplir *g* et *c* avec le liquide absorbant, ainsi que β , que l'on met en communication, à cet effet, avec l'air extérieur, puis de continuer comme précédemment. — On peut facilement reconnaître si le pyrogallate de potassium absorbe encore suffisamment d'oxygène en dosant, à l'aide de l'appareil, l'oxygène dans l'air atmosphérique. — On peut remplacer la poire de caoutchouc par un flacon, mais on opère plus facilement et plus exactement avec la poire; malheureusement, elle durcit au bout d'un certain temps et ne peut plus servir.

Dosage de l'oxygène à l'aide du phosphore (Lindemann). — On se sert, comme dans l'appareil d'Orsat, d'un tube mesureur qui communique avec un cylindre

absorbéur rempli d'eau et dans lequel se trouvent de minces baguettes de phosphore ; on introduit dans le tube mesureur un volume mesuré du gaz à essayer et on le fait passer ensuite dans le cylindre à phosphore, dans lequel on a préalablement fait arriver l'eau exactement jusqu'au trait. On reconnaît que l'oxydation se produit à la formation immédiate de fumées blanches et, si l'on opère dans l'obscurité, à la production d'une vive lueur phosphorescente ; la cessation de ces phénomènes indique que l'absorption, qui ne dure généralement que quelques minutes, est terminée. On fait ensuite passer le résidu gazeux dans le tube mesureur et l'on détermine la diminution de volume qui correspond à l'oxygène contenu dans le gaz. Les vapeurs d'acide phosphoreux qui troublent la transparence du gaz n'exercent aucune influence sur le résultat. On peut naturellement, pour faire une détermination d'oxygène par cette méthode, se servir aussi d'un appareil *Orsat*, dont on remplit l'un des vases à absorption avec de l'eau et du phosphore, au lieu de le charger avec de l'acide pyrogallique ¹.

Tour de Glover. — *Acide dénitré* (voyez page 409).

Chambres de plomb. — *Teneur de l'acide de la cuvette et des gouttes en produits nitreux.* — *Lunge* procède de la manière suivante : On dispose sur une étagère une série de 8 tubes à essais de 15 centimètres de hauteur ; on en prend deux pour chaque chambre et on les remplit jusqu'à une hauteur de 10 centimètres, estimée approximativement ou déterminée par un trait gravé sur le verre, l'un avec de l'acide de la cuvette et l'autre avec les gouttes. On détermine préalablement à l'aide d'un aréomètre le degré de chacun des huit échantillons d'acide et on l'écrit sur l'étagère au-dessous du tube correspondant. On ajoute ensuite avec précaution dans chaque tube une couche de 1 centim. environ de sulfate ferreux en solution concentrée (il n'est pas nécessaire qu'elle soit exempte de peroxyde de fer). La simple observation de la coloration développée dans chaque tube et la comparaison du résultat avec les degrés notés précédemment et avec la couleur des gaz des chambres suffiraient pour donner une représentation exacte du travail des chambres. Cette représentation sera rigoureusement exacte, si l'on effectue en même temps la détermination de l'acide sulfureux à l'entrée et celle de l'oxygène à la sortie du gaz.

Gaz à la sortie des chambres (à l'entrée du Gay-Lussac) (voyez aussi plus loin, *Tour de Gay-Lussac*). *Vitesse des gaz traversant les chambres.* — L'anémomètre, qui est le mieux approprié (d'après *Lunge*) à ces déterminations est basé sur ce fait, qu'un courant d'air soufflant perpendiculairement sur l'extrémité ouverte d'un tube détermine dans celui-ci une aspiration. Si, dans une ouverture pratiquée dans le tuyau de plomb par lequel sortent les gaz, on introduit un tube droit dont l'extrémité ouverte est perpendiculaire au courant gazeux, il s'y produira une aspiration proportionnelle à la vitesse de ce courant. Mais, outre l'aspiration résultant du passage du courant de gaz, il se produira dans un pareil tube une aspiration déterminée par le tirage de la cheminée. Pour distinguer ces deux forces, on introduit dans le canal deux tubes dont l'un est droit, tandis que l'autre est recourbé, à son extrémité, en sens opposé au courant d'air ;

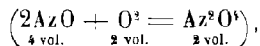
¹ Voyez, pour la description de cet appareil et de sa modification par *J. Salleron*, Chap. VII, p. 238, et Chap. XIII.

les deux tubes sont ouverts. Dans les deux tubes, l'air se trouvera raréfié par l'aspiration dans le canal, mais dans le tube droit cette raréfaction sera augmentée par l'aspiration qu'exerce le courant d'air passant perpendiculairement à l'extrémité ouverte du tube, tandis qu'elle sera diminuée dans le tube recourbé par la pression de l'air qui vient y pénétrer. La différence de pression que l'on observera dans les deux tubes est donc uniquement due au tirage de la cheminée. Pour mesurer cette différence, il suffit de faire communiquer chaque tube avec un tube en U contenant de l'eau ou un autre liquide ; le niveau de l'eau s'élèvera dans l'une des branches à une hauteur en rapport avec la différence de pression ; le tirage de la cheminée s'exerçant également sur les deux branches se trouve annulé et le déplacement de la colonne liquide est dû uniquement à l'action différente exercée par le courant passant devant l'extrémité ouverte du tube droit et refoulant l'air dans le tube recourbé. Cette différence étant proportionnelle à la vitesse du courant gazeux, on pourra en déduire la vitesse de ce dernier. C'est sur ce principe que sont construits l'anémomètre de *Fletcher* et celui de *Swan* et *Hart*, que nous ne pouvons décrire ici⁴.

[Dans plusieurs usines françaises, on emploie, pour le dosage de l'oxygène dans les gaz des chambres de plomb, un procédé expéditif, suffisamment exact pour le contrôle de la fabrication, qui est dû à *Payen*. Il consiste à faire absorber l'oxygène par le bioxyde d'azote. Le gaz à analyser est recueilli dans des poires en caoutchouc, que l'on remplit préalablement d'eau et dont le tube est fermé par un robinet à pince. On introduit l'extrémité du tube dans le tuyau abducteur des gaz, en ayant soin de le diriger en amont du courant gazeux ; on ouvre le robinet à pince et par compression on vide la poire, qui se remplit du gaz à analyser.

Le bioxyde d'azote est préparé d'avance, dans un petit ballon avec de la tournure de cuivre et de l'acide azotique ; on le conserve sur la cuve à eau, dans des éprouvettes ou des cloches disposées à cet effet.

Les opérations et les lectures se font sur la cuve à eau. On introduit dans une éprouvette graduée un volume mesuré du gaz à analyser, puis on y fait passer un volume déterminé de bioxyde d'azote contenu également dans une éprouvette graduée. Le peroxyde d'azote formé est absorbé par l'eau et la contraction produite étant triple du volume de l'oxygène :



il suffit de diviser par 3 la contraction de volume observée, pour obtenir la proportion d'oxygène renfermée dans le gaz analysé.

Cette méthode n'est pas, il est vrai, absolument exacte, car le bioxyde d'azote donne, comme on sait, en présence de l'air, non seulement du peroxyde d'azote, mais encore de l'anhydride azoteux ; toutefois l'erreur qui en résulte est très négligeable pour les besoins de la fabrication ; elle se recommande de plus par

⁴ *Kuhlmann fils* détermine la vitesse du courant gazeux d'après le temps employé par des vapeurs d'acide hypoazotique, développées par l'action de l'acide azotique sur de la tournure de fer, pour s'élever de la base de la cheminée à son orifice. (*Mémoires de la Société des sciences de Lille*, 1877, 18 mai.)

son exécution rapide, qui n'exige pas l'emploi d'appareils spéciaux, généralement très fragiles et souvent d'un maniement peu commode.] K.

Tour de Gay-Lussac. — *Teneur en acide sulfureux des gaz à l'entrée du Gay-Lussac.* — Le procédé de Reich ne peut pas, dans la plupart des cas, être employé à cause de la teneur trop élevée des gaz en composés oxygénés de l'azote. Il est préférable, par suite, d'opérer par la méthode pondérale (*Cl. Winkler*); on dirige un volume mesuré de gaz, après filtration à travers du coton, dans une solution de carbonate de sodium pur, on étend fortement avec de l'eau la solution obtenue, on la verse dans un excès d'eau de chlore ou de brome, puis on acidule avec de l'acide chlorhydrique, on chauffe à une température voisine de l'ébullition, on précipite avec le chlorure de baryum en léger excès l'acide sulfurique formé, etc. $1 \text{ gr. SO}^2\text{O}^2\text{Ba} = 95,77 \text{ C. C. SO}^2$.

Teneur en composés oxygénés de l'azote des gaz à l'entrée du Gay-Lussac. — *Acide azoteux.* — Pour doser l'acide azoteux, on aspire, à l'aide d'un aspirateur d'une capacité exactement connue, de un litre et demi environ, un volume déterminé de gaz, que l'on fait arriver lentement dans un petit tube à essais contenant 10 C. C. d'acide sulfurique concentré, on prélève ensuite à l'aide d'une pipette une portion de l'acide sulfurique, par exemple 5 C. C., et l'on titre avec une solution de caméléon normale décime. Il faut laisser écouler l'acide sulfurique au fond d'un gobelet de verre contenant environ 500 à 800 C. C. d'eau froide, sans toutefois remuer la liqueur, ni la mélanger. On porte ensuite le gobelet de verre sous la burette et on y fait couler le caméléon en remuant avec précaution, de telle sorte que le liquide paraisse toujours coloré en rouge à la surface et que la décoloration ne s'effectue que dans les couches inférieures. On n'agit plus fortement que lorsque l'opération est presque terminée et que la coloration rouge commence à disparaître avec lenteur. L'essai est terminé, lorsque tout le liquide présente une légère teinte rosée. L'appareil, une fois mis en marche, peut être abandonné à lui-même et le titrage effectué à n'importe quel moment.

Si, comme *Cl. Winkler* le recommande, la teneur des gaz des chambres est rapportée à 100 C. C., une proportion de 0,075 pour 100 en volume de Az^2O^5 (teneur en marche normale) correspond à 73 litres $\text{Az}^2\text{O}^5 = 248,55 \text{ gr. Az}^2\text{O}^5 = 553,20 \text{ gr. Az}^2\text{O}^5 = 412,07 \text{ gr. HAzO}^5 = 555,96 \text{ gr. NaAzO}^5 = 824,14 \text{ gr. acide azotique à } 58^\circ \text{ B.}$

Acide hypoazotique. — On le détermine (après absorption préalable par l'acide sulfurique) comme il sera dit à la page suivante, à propos de l'essai de l'acide sulfurique nitreux.

Protoxyde d'azote. — *Cl. Winkler* propose d'absorber, dans un grand volume de gaz des chambres, l'acide azoteux et l'acide hypoazotique par l'acide sulfurique concentré, l'oxygène par le phosphore humide, puis de mélanger le gaz avec un volume d'hydrogène de beaucoup supérieur à sa teneur en protoxyde d'azote et de diriger ensuite le mélange gazeux sur de l'amiante palladié chauffé légèrement. Le protoxyde d'azote serait dans ces conditions presque entièrement transformé en ammoniacque, que l'on pourrait recueillir dans de l'acide chlorhydrique et doser par la méthode pondérale ou volumétrique.

Bioxyde d'azote. — D'après *Cl. Winkler*, on aspire le gaz (3 à 5 litres) à travers un petit flacon laveur rempli d'une solution concentrée de potasse caustique, afin

d'éliminer l'acide sulfureux ; dans ces conditions, le protoxyde d'azote n'est pas retenu (sous forme de nitrosulfite de potassium). Après avoir mesuré l'eau écoulée et avec elle le gaz, on aspire ce dernier en même temps qu'un courant d'air, dans un ou même dans deux petits tubes contenant chacun un volume déterminé d'acide sulfurique concentré, et l'on détermine à l'aide d'une solution normale décime de caméléon ou par décomposition dans le nitromètre (voy. page 411) la quantité d'acide hypoazotique qui a pris naissance.

Totalité des acides de l'azote. — *Mactear*¹ détermine la totalité des acides de l'azote en faisant passer les gaz dans 4 flacons remplis d'alcali normal, puis titrant par l'acide chlorhydrique et dosant l'acide sulfurique dans une partie aliquote (pour le retrancher du résultat obtenu) (*Method of total acids*). Ou bien (ce qui vaut mieux) il emploie la méthode par l'ammoniaque décrite plus loin.

Acide sulfurique nitreux. — Le principal élément que l'on dose régulièrement dans l'acide sulfurique nitreux est l'*acide azoteux*. Le bioxyde d'azote qui a été aussi en contact avec l'acide sulfurique nitreux dans le Gay-Lussac n'est pas dissous par l'acide sulfurique, du moins par l'acide de la concentration de celui qui se trouve dans l'acide sulfurique nitreux (*Cl. Winkler et Kolb*). L'acide hypoazotique se comporte, dans les solutions étendues soumises à l'analyse, comme un mélange d'acide azoteux et d'acide azotique. L'acide azotique ne se rencontre probablement pas en marche régulière dans l'acide sulfurique nitreux.

Au point de vue théorique, on peut diviser les nombreuses méthodes d'essai connues en 5 groupes : 1^o celles qui permettent de doser l'acide azoteux seulement ; 2^o celles dans lesquelles on dose ensemble l'acide azoteux et l'acide azotique ; enfin, 3^o celles qui permettent de doser les deux composés dans la même liqueur. Dans le contrôle de la fabrication, les méthodes du deuxième groupe doivent surtout être prises en considération. Toutes ces méthodes ont été décrites et critiquées d'une manière approfondie par *Lunge* ; nous nous bornerons à en donner ici un court aperçu et à décrire en détail les procédés de *Lunge* et de *Mactear*, dont l'exactitude a été reconnue. On supposera, dans ce qui va suivre, la présence simultanée de l'acide azotique et de l'acide azoteux, afin de pouvoir renvoyer à cette discussion à propos de la détermination des composés oxygénés de l'azote dans l'acide sulfurique fabriqué. Le résultat est généralement calculé en azotate de sodium, qui est la matière première ordinairement employée.

1^o *Dosage de l'acide azoteux seul.* a. Avec l'urée [$\text{CO}(\text{AzH}_2)_2 + \text{Az}^2\text{O}^5 = \text{CO}^2 + 2\text{H}^2\text{O} + 4\text{Az}$]. Ce procédé, indiqué par *P. Hart* et modifié par *Crowder*, n'est pas applicable à l'acide sulfurique nitreux. — b. L'oxydation à l'aide du chlorure de chaux [$\text{Az}^2\text{O}^5 + 4\text{Cl} + 3\text{H}^2\text{O} = 2\text{AzO}^2.\text{OH} + 4\text{HCl}$] consiste à titrer l'acide sulfurique nitreux avec une solution de chlorure de chaux d'un titre connu ; la fin de la réaction se reconnaît à ce que l'indigo n'est plus décoloré. Ce procédé fournit des résultats suffisamment exacts pour des déterminations comparatives pendant le cours de la fabrication ; il est rapide (il n'exige que 3 minutes environ) et est, pour cette raison, très employé dans les fabriques anglaises. Il ne convient pas pour le dosage de petites quantités ; le procédé au caméléon lui est du reste bien préférable. — c. La méthode au bichromate de potassium est basée sur la réaction

¹ Chem. News, t. XLI. p. 16.

s suivante : $3\text{Az}^2\text{O}^5 + 2\text{Cr}^2\text{O}^3 (\text{OK})^2 + 8\text{SO}^2(\text{OH})^2 = 6\text{AzO}^2.\text{OH} + 2\text{SO}^2(\text{OK})^2 + 2(\text{SO}^2)^5 (\text{O}^2\text{Cr})^2 + 5\text{H}^2\text{O}$. On titre avec l'acide sulfurique nitreux un volume mesuré d'une solution titrée de bichromate de potassium et l'on reconnaît la fin de la réaction à ce que la couleur du liquide passe au vert bleu. *Gerstenhoefer* a dressé une table (dont *Lunge* conteste l'exactitude), qui donne la teneur centésimale en acide azotique à 56° ou en azotate de sodium à 95 pour 100 correspondant à la quantité d'acide sulfurique nitreux employé. Le procédé est également en usage dans les fabriques anglaises et à Freiberg, mais dans tous les cas il n'est pas très exact¹. — *d.* L'oxydation à l'aide du *caméléon* est certainement la méthode la plus exacte et la plus commode : $5\text{Az}^2\text{O}^5 + 4\text{MnO}^2(\text{OK}) + 6\text{SO}^2(\text{OH})^2 = 10\text{AzO}^2.\text{OH} + 2\text{SO}^2(\text{OK})^2 + 4\text{SO}^2.\text{O}^2\text{Mn} + \text{H}^2\text{O}$. *Lunge* a proposé une modification de ce procédé, indiqué primitivement par *Feldhaus*, qui écarte tout reproche d'inexactitude. L'objection tirée de la présence d'autres composés oxydables (acide sulfureux, sels ferreux, acide arsénieux, etc.), qui nuiraient à l'exactitude de la méthode, est sans importance pour la fabrication, car ces composés ne se trouvent qu'en quantité minime dans l'acide sulfurique nitreux.

^{2°} *Dosage des acides azoteux et azotique réunis.* — *a.* La méthode dont nous devons parler en première ligne repose sur ce fait, que tous les acides de l'azote renfermés dans l'acide sulfurique sont transformés, par agitation avec du mercure, en bioxyde d'azote que l'on peut mesurer. *Lunge*, en construisant son *nitromètre*, a beaucoup facilité l'emploi de cette méthode imaginée par *Walter Crum* et perfectionnée plus tard par *John Watts* (voy. plus loin).

b. Une méthode tout aussi exacte, mais peu commode, puisqu'il faut préalablement transformer l'acide azoteux en acide azotique, consiste à réduire l'acide azotique par un sel ferreux (employé en excès) et à déterminer ensuite à l'aide du caméléon la proportion du fer non peroxydé. Cette méthode, due à *Pelouze* et perfectionnée par *Frésenius*, a été également modifiée par *Lunge*, de manière à faciliter son exécution et à augmenter son exactitude (page 414).

Parmi les autres méthodes, d'ailleurs inexactes, ou trop compliquées, qui ont été proposées pour le dosage qui nous occupe, nous citerons, par exemple, celle qui consiste à transformer les oxydes de l'azote en ammoniaque, par l'hydrogène naissant, en solution alcaline; l'ammoniaque est ensuite chassée par distillation et recueillie dans un acide titré, dont le titre est de nouveau déterminé (*F. Schulze, Harcourt, Siewert, etc.*)². La méthode indiquée par *F. Schulze*, dans laquelle on détermine l'acide azotique par une différence de volume d'hydrogène, est également trop compliquée. On peut mesurer exactement le volume d'hydrogène qui se dégage lorsqu'on dissout de l'aluminium dans une lessive de potasse et inversement le faire servir de mesure pour la quantité d'aluminium.

¹ *Lunge* fait remarquer que son objection relative à la *méthode de Gerstenhoefer* s'explique par ce fait que la table : 4° a été calculée pour une solution de bichromate deux fois plus concentrée; ^{2°} qu'elle exprime la teneur centésimale en poids de l'acide nitreux.

² *Mactear* s'est récemment élevé contre ce reproche (*Chem. News*, t. XLI, p. 16, 43, 52 et 67) et a démontré par des analyses probantes l'exactitude de la méthode de dosage des composés oxygénés de l'azote par l'ammoniaque. Pour cette raison, cette méthode a été décrite plus loin. *Lunge* (*Chem. News*, t. XLI, p. 78) a reconnu, à la suite des observations de *Mactear* à ce sujet, que le procédé tel qu'il était décrit était applicable.

employée. Mais en présence d'un azotate, on obtient moins d'hydrogène, parce qu'une partie de celui-ci est employée, à l'état naissant, à la transformation de l'acide azotique en ammoniacque. $[AzO^2 OH + 8H = H^3Az + 5 H^2O]$.

3° Pour doser l'acide azoteux à côté de l'acide azotique, on détermine préalablement, avec le caméléon, la teneur en acide azoteux, de sorte qu'à la fin de l'opération la solution ne renferme plus que de l'acide azotique, de l'acide sulfurique et les sulfates de potassium et de manganèse. On ajoute ensuite un volume déterminé d'une solution de sulfate ferreux et l'on détermine l'acide azotique total en faisant bouillir la liqueur à l'abri de l'air et en reprenant le titre avec le caméléon (voy. page 414).

Pratique des analyses. — Nitromètre de Lunge (détermination de la totalité des acides de l'azote). — La partie essentielle de l'appareil (fig. 416) consiste en un tube *a* d'une capacité de 50 C.C. environ, gradué en cinquièmes de centimètre cube et un peu rétréci dans sa partie inférieure pour pouvoir être suspendu plus facilement à un support. Inférieurement le tube est étiré en pointe, et il se termine, à sa partie supérieure, par un entonnoir qui communique par un robinet avec l'intérieur du tube; la clef de ce robinet est percée de haut en bas par un canal droit à l'aide duquel l'entonnoir communique avec le tube mesureur; un deuxième canal recourbé permet de faire écouler latéralement le contenu de l'entonnoir dans la direction de l'axe du robinet. En outre, la clef du robinet porte un tube de caoutchouc muni d'une pince et terminé par un bout de tube de verre. La division du tube *a* part du robinet même et se prolonge de haut en bas. Le tube mesureur *a* est soutenu par une pince qui peut être instantanément ouverte à l'aide d'un ressort, afin de pouvoir retirer le tube. Une deuxième pince, mobile le long du même support, porte un simple tube de verre cylindrique *b*, étiré à sa partie inférieure, de même capacité et à peu près de même diamètre que le tube mesureur, les extrémités des deux tubes sont reliées par un tube de caoutchouc épais. Le tube *b* peut être élevé ou abaissé avec sa pince.

Lorsqu'on veut se servir de l'appareil, on élève *b* à une hauteur telle que sa

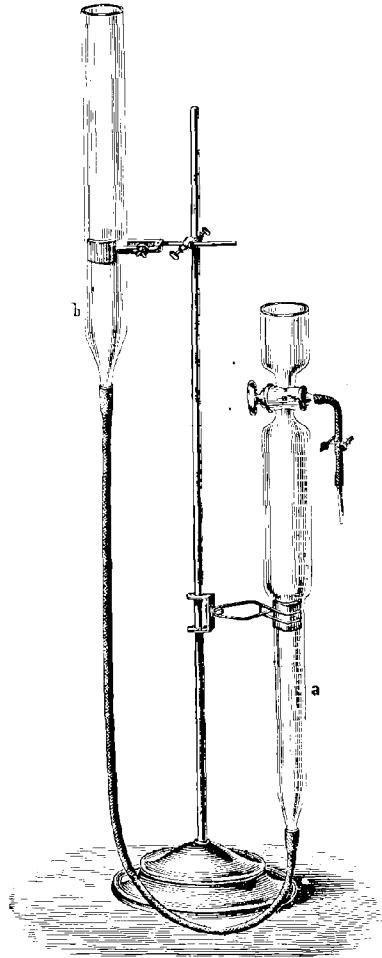


Fig. 416. Nitromètre de Lunge.

partie inférieure se trouve un peu plus haute que le robinet de *a* et, celui-ci étant ouvert, on verse par *b* du mercure jusqu'à ce qu'il en pénètre dans l'entonnoir de *a*; le mercure, s'élevant de bas en haut dans *a*, chasse devant lui les bulles d'air adhérentes au verre. On ferme ensuite le robinet, on laisse écouler par le canal latéral du robinet le mercure contenu dans l'entonnoir, on abaisse *b* et l'on fait couler l'acide à essayer dans l'entonnoir, en employant pour cela une pipette bien effilée; naturellement, on doit préalablement savoir si la quantité d'acide employée ne développera pas une quantité de bioxyde d'azote telle que le tube *a* ne puisse la contenir, et prélever l'échantillon en conséquence. En ouvrant avec précaution le robinet, on peut faire écouler l'acide dans *a* sans entraîner d'air, on lave ensuite deux fois et de la même manière l'entonnoir avec de l'acide sulfurique concentré pur. On doit éviter d'introduire plus de 8 à 10 C.C. d'acide dans l'appareil, on en emploiera de préférence une quantité moindre, par exemple 4 à 5 C.C. en tout, mais de toute manière, pour que la réaction réussisse, il faut avoir un excès d'acide sulfurique concentré. On retire ensuite le tube *a* en ouvrant la pince à ressort et on l'agite énergiquement. En présence de l'acide azoteux, le dégagement gazeux se déclare immédiatement et l'acide se colore en même temps en violet; en présence de l'acide azotique, il ne se produit que lorsqu'on a agité pendant quelque temps. Après 1 ou 2 minutes d'agitation (5 minutes sont rarement nécessaires), la réaction est terminée.

Quelquefois, notamment, lorsqu'on fait usage d'un appareil neuf ou récemment nettoyé, il faut attendre plusieurs heures avant que l'acide reprenne sa limpidité et que la mousse soit tombée, mais généralement ce résultat s'obtient au bout d'un temps très court, toutefois il faut laisser reposer quelque temps pour que l'équilibre de température se rétablisse. On place alors le tube *b* à une hauteur telle que le niveau du mercure dans ce tube dépasse celui dans le tube *a* d'une quantité équivalente à la hauteur de l'acide sulfurique; ainsi pour chaque 7 mm. de hauteur d'acide sulfurique, il faudra surélever de 1 mm. le niveau du mercure dans le tube *b*; on peut aussi mettre le mercure au même niveau dans les deux tubes et soustraire de la pression barométrique observée la pression correspondant à la hauteur de l'acide. On peut facilement lire le volume du bioxyde d'azote avec une approximation de $\frac{1}{3}$ C.C.; au moyen des tables de *Bunsen*, on peut le ramener à 0° et 760 mm. de pression, après quoi, on calcule la teneur de l'acide. Chaque centimètre cube de bioxyde d'azote ramené à 0° et 760 mm. de pression représente 1,343 mgr. AzO = 2,417 mgr. Az^2O^5 = 1,701 mgr. Az^2O^5 = 4,521 mgr. $\text{AzO}^2.\text{OK}$ = 3,805 mgr. $\text{AzO}^2.\text{ONa}$.

La lecture terminée, on replace *b* dans une position plus élevée, on ouvre le robinet de *a* et l'on chasse ainsi dans l'entonnoir, d'abord le bioxyde d'azote, ensuite l'acide qui est troublé par du sulfate de mercure. Lorsque le mercure à son tour vient à pénétrer dans l'entonnoir, on ferme le robinet, on fait écouler l'acide par le canal latéral, après avoir ouvert la pince, et l'on est prêt à effectuer une nouvelle analyse. On ferme préalablement la pince, afin qu'une nouvelle portion d'acide ne puisse pas pénétrer dans le canal latéral; on peut du reste donner facilement à la clef du robinet une position telle, que pendant qu'on remplit d'acide l'entonnoir, celui-ci ne communique ni avec le tube *a*, ni avec

le canal latéral d'écoulement. En présence d'une grande quantité d'acide sulfureux, il est bon d'ajouter un peu de permanganate de potassium pulvérisé¹.

*Méthode à l'ammoniaque de Maclear*². (Détermination de la teneur totale en acides de l'azote). — On mélange environ 50 gr. de tournure de fer bien bouillie avec du carbonate de sodium, 100 gr. de zinc granulé, 50 gr. de soude caustique et 100 C.C. d'eau avec l'acide à essayer, préalablement neutralisé avec une lessive alcaline; le mélange est effectué dans un ballon, que l'on chauffe au bain de chlorure de calcium, jusqu'à ce que son contenu soit évaporé à siccité. Ce ballon communique avec un deuxième ballon, plus petit, que l'on chauffe également et qui sert de flacon laveur, ensuite avec deux flacons d'absorption, dont on refroidit le premier et qui renferment 50 C. C. d'acide sulfurique $\frac{1}{3}$ normal. On prend le titre avec une solution alcaline $\frac{1}{3}$ normale. La solution est ensuite portée à l'ébullition avec un excès mesuré d'alcali normal, jusqu'à ce que toute l'ammoniaque se soit dégagée, après quoi l'on titre avec de l'acide normal.

¹ Lunge a dressé des tables pour la réduction des volumes trouvés de bioxyde d'azote à la température et à la pression normales. Il a aussi indiqué quelques nouveaux perfectionnements que l'on a fait subir au nitromètre : le tube mesureur consiste maintenant en un cylindre d'un même diamètre d'un bout à l'autre, ce qui permet une graduation plus exacte en dixièmes de centimètre cube; il a été reconnu que l'étranglement adopté précédemment, d'après le modèle de la burette à gaz de Bunsen, dans le but de mieux maintenir le tube dans la pince, était inutile et nuisible, si l'on renforce la pince à ressort par une bande de caoutchouc. Ensuite, l'espace non gradué du tube est un peu plus long, afin que l'on puisse mesurer jusqu'à 50 C. C., sans que l'acide sulfurique qui se trouve au-dessus du mercure pénètre dans le caoutchouc, ce que l'on ne peut éviter pendant l'agitation, lorsqu'il n'y a plus suffisamment de mercure dans le tube mesureur. La pince qui serre le petit tuyau de vidange du robinet et qui sert seulement à empêcher la projection de la goutte d'acide restée dans le tuyau pendant que l'on agite, mais qui est très rapidement détériorée par l'acide, peut être remplacée par une baguette de verre, qui est moins gênante pendant l'agitation. Afin que la clef du robinet ne puisse pas tomber pendant que l'on agite, on la fixe à l'étranglement de l'entonnoir à l'aide d'un mince fil de cuivre. Avant l'opération, la clef du robinet est tournée de telle façon que l'entonnoir ne communique ni avec le tube mesureur, ni avec le canal central du robinet; on obtient facilement ce résultat, et cela est indispensable, parce que autrement l'acide pourrait pénétrer dans le canal central, même lorsque le tube de caoutchouc se trouve fermé par la pince ou la baguette de verre. Quand l'acide à essayer est fortement nitreux, il faut employer, pour rincer l'entonnoir, une assez grande quantité (jusqu'à 5 C. C.) d'acide sulfurique concentré, parce que autrement le tube est sali par une trop grande quantité de sulfate de mercure, dont on ne peut éviter la formation sans cette précaution, mais qui est tout à fait sans inconvénient dans les cas ordinaires. Le dégagement gazeux, qui, notamment avec de l'acide azotique, est très lent au début, peut être provoqué immédiatement en plaçant plusieurs fois de suite le tube presque horizontalement et le redressant brusquement, de manière à faire tomber le mercure dans l'acide. Dès qu'il s'est formé une certaine quantité de gaz, l'agitation s'effectue facilement. La mousse se sépare très rapidement, excepté avec des appareils neufs, avec lesquels cela dure souvent une demi-heure.

Pour vérifier si l'on a compensé la couche d'acide dans le mesureur par une colonne exactement suffisante de mercure dans le tube *b*, on ouvre le robinet après avoir fait la lecture. Si le niveau de l'acide s'élève, la pression était trop forte et l'on aurait dû, en réalité, lire un volume plus grand; l'inverse a naturellement lieu lorsque le niveau de l'acide tombe. La différence de niveau observée, après que le robinet a été ouvert, est par conséquent toujours en sens inverse de celle qui serait indiquée par la correction de la lecture. Ainsi, par exemple, si l'on a lu 15,5, mais qu'après l'ouverture du robinet, l'acide monte à 15,2, la lecture exacte sera 15,4. Il est naturellement bien préférable que le niveau reste constant à 15,3.

² Chem. News, t. XLI, p. 16, 43, 52, 67.

Méthode par le caméléon. (Détermination de la teneur en acide azoteux). — On procède, d'après Lunge¹, de la manière suivante : On chauffe à 40°, ou tout au plus 45°, 100 C. C. d'eau, on ajoute 20 C. C. de caméléon demi-normal, puis l'acide sulfurique nitreux à essayer, qu'on fait écouler d'une burette jusqu'à décoloration de la liqueur ; la réaction s'effectue presque instantanément dans la liqueur tiède, tandis qu'à 15° elle ne se produit que lentement à la fin de l'opération, ce qui peut facilement amener à ajouter un excès d'acide sulfurique nitreux. (Les quantités d'acide sulfurique nitreux employées pour 20 C. C. de caméléon se sont élevées, par exemple, dans 11 expériences : 2 fois à 4,5 ; 3 fois à 4,6, 1 fois à 4,8 C. C. ; en effectuant le titrage à 40°, on obtint toujours 4,6 C. C., à l'exception d'une seule fois où l'on obtint 4,5 C. C. ; les résultats étaient par conséquent très concordants. Les 4,6 C. C. d'acide sulfurique nitreux devaient renfermer $20 \times 0,095 \text{ Az}^2\text{O}^3 = 0,190$, l'acide contenait par conséquent 4,13 gr. Az^2O^3 pour 100 C. C.) — On obtient des résultats encore suffisamment exacts pour l'industrie en titrant l'acide sulfurique nitreux de la manière suivante : 5 C. C. de l'acide sont introduits avec précaution dans un gobelet de verre sec, sans avoir été préalablement étendus d'eau, on y fait couler doucement (d'une burette) environ les trois quarts de la quantité de caméléon nécessaire (que l'on détermine par un essai préalable) et l'on mélange peu à peu, en faisant tourner le vase, après 2 minutes de repos. On titre ensuite rapidement avec le caméléon, jusqu'à ce que la liqueur prenne une teinte rose.

Liebig (communication privée) emploie, pour faciliter le travail des aides chimistes, au lieu d'une solution de caméléon demi-normale (15,82 gr. par litre), une solution renfermant seulement 14,89 gr., en nombres ronds 15 gr. de caméléon (cet excès correspondant aux impuretés qui accompagnent toujours le permanganate de potassium). 50 C. C. correspondent alors exactement à 1 gr. $\text{AzO}^3.\text{ONa}$. Le titre de l'acide sulfurique nitreux est exprimé sur les feuilles journalières en grammes d'azotate de sodium par litre d'acide sulfurique nitreux. Ainsi, si l'on emploie 10 C. C. d'acide sulfurique nitreux pour décolorer 50 C. C. de caméléon, 1 litre de cet acide renfermera une proportion de composés oxygénés de l'azote correspondant à 100 gr. d'azotate de sodium. D'après ces données, on obtient la quantité d'azotate récupéré journallement par une simple multiplication par le nombre de litres d'acide écoulé.

Détermination simultanée de la teneur en acide azotique et en acide azoteux ou de la teneur totale en acides de l'azote. — Après avoir dosé l'acide azoteux par la méthode au caméléon, on ajoute à la liqueur obtenue dans cette opération un volume déterminé d'une solution de sulfate ferreux, on porte à l'ébullition à l'abri de l'air et l'on reprend le titre avec le caméléon.

Lunge recommande de procéder de la manière suivante : On emploie une solution de sulfate ferreux contenant une quantité d'acide sulfurique libre telle que l'on ne soit pas obligé d'en rajouter pour le dosage ; la présence de l'acide sulfurique libre a encore l'avantage de retarder l'oxydation du sulfate ferreux au point qu'il ne soit nécessaire de reprendre le titre de la liqueur que de temps en temps (au plus une fois par jour). On prépare une solution d'environ

¹ Polytechn. Journal, t. CCXXV, p. 291.

100 gr. de sulfate ferreux pur et cristallisé et de 50 gr. d'acide sulfurique pur et concentré dans 1 litre d'eau, et l'on prélève pour chaque titrage, avec une pipette, un volume déterminé, 25 C. C. par exemple, de cette solution. On détermine préalablement l'équivalence de 25 C. C. de solution ferreuse en solution de caméléon (demi-normale, qui se conserve très bien plusieurs mois sans variation et dont on contrôle le titre avec du sulfate ferreux préparé par dissolution directe d'un fil de clavecin). Cette détermination ne demande que quelques minutes. On introduit ensuite 25 C. C. de solution ferreuse dans le ballon muni d'un tube de verre et d'une soupape en caoutchouc, puis on ajoute une quantité déterminée de la solution obtenue lors du dosage de l'acide azoteux (par le caméléon), qui ne renferme plus que de l'acide azotique, et enfin 1 à 2 gr. de bicarbonate de sodium, puis on ferme le ballon avec le bouchon muni de son tube de verre et l'on fait bouillir, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue parfaitement claire. Il faut souvent prolonger l'ébullition pendant longtemps (quelquefois pendant une heure), jusqu'à expulsion complète du bioxyde d'azote. Lorsque les liqueurs sont très étendues, il faut employer un grand excès d'acide sulfurique libre pour accélérer la réaction. Après refroidissement, on reprend le titre avec la caméléon. La différence entre les deux déterminations (acide azoteux et acides de l'azote en totalité) correspond à la teneur en acide azotique de l'acide sulfurique nitreux.

Gaz à la sortie du Gay-Lussac. — On les analyse de la même manière que les gaz à l'entrée.

PRODUITS.

Acide sulfurique. — *Essai qualitatif.* — Parmi les substances fixes l'acide sulfurique peut contenir : les sulfates des métaux alcalins¹ (rarement du potassium, plus souvent du sodium), du calcium, de l'aluminium, du fer, du plomb ; on peut aussi y trouver du sélénium, du thallium, de l'arsenic ; les sulfates de cuivre, de zinc ou d'autres métaux ne s'y rencontrent que rarement en quantités appréciables. On reconnaît la présence de ces substances d'après les méthodes analytiques ordinaires. Le thallium ne peut être reconnu avec certitude qu'à l'aide du spectroscope ; la meilleure méthode à employer pour découvrir l'arsenic est celle de *Reinsch* : on étend avec des volumes égaux d'eau et d'acide chlorhydrique pur et on plonge dans l'acide une lame de cuivre bien décapée, qui se recouvre, lorsque l'on chauffe légèrement, d'un dépôt adhérent gris d'ardoise (Cu^2As^3 , d'après *Lippert*). Lorsque l'arsenic se trouve à l'état d'acide arsénique, il faut chauffer assez longtemps avant que la réaction se produise. La réaction de *Marsh* est empêchée par la présence de l'acide sulfureux, aussi bien que par celle de l'acide azoteux, de l'acide azotique, etc.

Parmi les substances volatiles, l'acide sulfurique peut renfermer : de l'acide chlorhydrique (lorsque l'azotate de sodium renferme du chlorure de sodium), de l'acide fluorhydrique, de l'acide sulfureux (que l'on reconnaît par la décolora-

¹ *Gintl* (Chem. Zeit., 1879, p. 655) a trouvé dans le commerce un acide souillé par du sulfate d'ammonium (il en contenait jusqu'à 5 pour 100).

tion d'une solution légèrement bleuie d'iode d'amidon ou, et très nettement, par réduction, avec le zinc ou l'aluminium, en hydrogène sulfuré, que l'on décèle avec le papier de plomb ou le nitro-prussiate de sodium). Les composés oxygénés de l'azote sont presque toujours présents. On les reconnaît en chauffant l'acide avec une goutte de solution étendue d'indigo, qui est décolorée, ou bien à l'aide de la réaction du sulfate ferreux. (Le sélénium fournit avec le sulfate ferreux le même anneau coloré en rouge, toutefois cette coloration ne disparaît pas peu à peu, mais se transforme, à la longue, en un précipité rouge.) La diphenylamine fournit la réaction la plus sensible pour reconnaître les composés oxygénés de l'azote; elle détermine une magnifique coloration bleue dans de l'acide sulfurique, de concentration moyenne, qui renferme de petites quantités de ces composés. La réaction est encore plus sensible avec le carbazol, qui donne déjà avec des traces d'acide azotique, etc., une coloration verte, intense et durable ¹.

Pour reconnaître les *éléments gazeux*, Warrington agite énergiquement 1 kgr. d'acide (non étendu) dans un flacon bouché à l'émeri et rempli à moitié seulement par l'acide; l'air contenu dans le flacon se sature des gaz dissous dans l'acide. On recherche ensuite l'acide sulfureux avec le papier à l'iode d'amidon, les oxydes supérieurs gazeux de l'azote avec le papier d'amidon ioduré. Il faudrait un grand excès d'acide sulfureux pour décolorer le papier bleu par le deuxième réactif. L'hydrogène sulfuré se comporterait comme l'acide sulfureux.

Détermination quantitative. 1^o *Teneur en acide sulfurique.* — La détermination de la teneur d'un acide en acide sulfurique peut se faire d'après le poids spécifique ou (plus exactement) par la méthode volumétrique. L'influence que peuvent exercer, dans ces deux cas, les impuretés qui sont mélangées à l'acide, n'a pas d'importance pour la fabrication (Kolb). Mais comme on a constaté qu'un acide à 100 pour 100 $\text{SO}_2(\text{OII})^2$ ne possède pas le poids spécifique le plus fort (Kohlrausch), qu'au contraire celui des acides de 95 à 99 pour 100 est plus élevé, et qu'en outre pour des acides très concentrés une différence insignifiante dans le poids spécifique correspond à une différence considérable dans la teneur en acide, il n'est pas possible d'effectuer une détermination rigoureuse par voie aréométrique. On se sert par suite dans les fabriques, pour la détermination des degrés les plus élevés, d'aréomètres spéciaux, dans lesquels les degrés de 60 à 66, par exemple, sont très espacés et divisés en dixièmes.

On emploie généralement, pour les *déterminations aréométriques*, l'échelle Baumé comme mesure normale; l'usage du densimètre de G. Fleischer s'est cependant beaucoup répandu dans ces derniers temps.

Aréomètre Baumé. — La manière dont cet instrument a été primitivement gradué (le degré zéro est déterminé dans l'eau pure, le degré 10 dans une solution de chlorure de sodium à 10 pour 100, l'intervalle est partagé en dix parties égales et cet intervalle ainsi gradué sert d'étalon pour prolonger de la même manière la graduation au-dessous du degré 10) n'est pas malheureusement toujours

¹ Griess recommande le *métadiamidobenzol* comme un réactif très sensible de l'acide azoteux. Il fournit, lorsqu'on le mélange avec de l'acide azoteux en solution étendue, une coloration jaune, en donnant naissance à du triamidazoobenzol.

observée par les constructeurs et elle a subi de nombreuses modifications; de là vient le défaut de concordance entre les aréomètres *Baumé* employés dans les différentes fabriques. Un acide marquant 50° *Baumé* (de l'aréomètre rationnel décrit plus loin), ce qui, d'après *Kolb*, correspond à une densité de 1,550, contient en acide sulfurique (SO² H²), suivant *Vauquelin* 66,54 pour 100, d'après *d'Arcet* 66,45 pour 100 (les tables de *Vauquelin* et de *d'Arcet* sont maintenant encore exclusivement employées dans les fabriques du midi de la France), d'après *Bineau* 6,27, d'après *Kolb* 6,25, et dans des fabriques différentes 66,9, 66,17, 65,8, 63,92. Ces différences proviennent de ce que (contrairement aux prescriptions de *Baumé*), on a pris pour deuxième point fixe (après avoir déterminé le point 0°) le poids spécifique de l'acide sulfurique anglais le plus concentré que l'on puisse obtenir dans les appareils en platine. Cet acide ne contient que 95 à 94 pour 100 SO² H², et sa teneur est du reste variable. Pour ces raisons, on s'est efforcé récemment d'introduire dans la pratique un *aréomètre rationnel*, reposant sur une base mathématique; cet aréomètre a été déjà adopté dans quelques fabriques (notamment à Aussig). La construction repose sur les faits suivants : Lorsqu'un aréomètre plonge dans l'eau jusqu'à la division 0° et dans un deuxième liquide D de densité *d* seulement jusqu'à la division *n*°, les deux volumes inégaux de liquide déplacé ont le même poids, le poids de l'aréomètre. Si l'on désigne par G le poids de cet aréomètre (le poids d'un volume d'eau correspondant au volume déplacé par un degré de l'échelle étant pris comme unité), le poids de l'eau déplacée par l'aréomètre sera = G, le poids d'un égal volume du liquide D de densité *d* = G*d*, le poids de l'eau déplacée par *n* divisions = *n*, le poids d'un égal volume du liquide D = *nd*. C'est de cette dernière quantité que diffèrent les poids G*d* et G, et l'on a G*d* — G = *nd*, d'où l'on tire : $d = \frac{G}{G - n}$

et $G = \frac{nd}{d - 1}$. Pour de l'acide sulfurique dit monohydraté [SO² (OH)²] de densité 1,842, dans lequel l'aréomètre *Baumé* marque 66° (à 15°), on obtient, en remplaçant *d* et *n* dans la formule précédente par ces valeurs, pour G le nombre 144,5 et par suite : $d = \frac{1,445}{144,5 - n}$. Les aréomètres en usage dans les fabriques indiquent généralement 0°,5 de plus que l'aréomètre rationnel.

Il est très important de tenir compte de la *température* dans toutes les déterminations aréométriques. Il faut ou bien chercher à obtenir la température normale de 15°, ou bien réduire à la température de 0° en multipliant le poids spécifique trouvé à *t*° par la formule de *Bineau* : $\frac{144,58}{144,58 - t}$

Nous ne donnons plus loin que la table la plus récente et la meilleure dressée par *Kolb*. La graduation de l'aréomètre a été faite en déterminant le point 0° dans l'eau pure et le point 66° dans l'acide sulfurique pur de densité 1,842.

TABLE DE KOLB

donnant la teneur centésimale des acides sulfuriques hydratés à 15°.

DEGRÉS BAUMÉ	DENSITÉS	100 PARTIES EN POIDS CONTIENNENT				1 LITRE CONTIENT EN KILOGRAMMES			
		SO ³	SO ² (OH) ²	Acide à 60° B.	Acide à 55° B.	SO ³	SO ² (OH) ²	Acide à 60° B.	Acide à 55° B.
0	1,000	0,7	0,9	1,2	1,3	0,007	0,009	0,012	0,013
1	1,007	1,5	1,9	2,4	2,8	0,015	0,019	0,024	0,028
2	1,014	2,3	2,8	3,6	4,2	0,023	0,028	0,036	0,042
5	1,022	3,1	3,8	4,9	5,7	0,032	0,039	0,050	0,058
4	1,029	3,9	4,8	6,1	7,2	0,040	0,049	0,063	0,074
5	1,037	4,7	5,8	7,4	8,7	0,049	0,060	0,077	0,090
6	1,045	5,6	6,8	8,7	10,2	0,059	0,071	0,091	0,107
7	1,052	6,4	7,8	10,0	11,7	0,067	0,082	0,105	0,123
8	1,060	7,2	8,8	11,3	13,1	0,076	0,093	0,120	0,139
9	1,067	8,0	9,8	12,6	14,6	0,085	0,105	0,134	0,156
10	1,075	8,8	10,8	13,8	16,1	0,095	0,116	0,148	0,173
11	1,083	9,7	11,9	15,2	17,8	0,105	0,129	0,163	0,193
12	1,091	10,6	13,0	16,7	19,4	0,116	0,142	0,182	0,211
13	1,100	11,5	14,1	18,1	21,0	0,126	0,155	0,199	0,231
14	1,108	12,4	15,2	19,5	22,7	0,137	0,168	0,216	0,251
15	1,116	13,2	16,2	20,7	24,2	0,147	0,181	0,231	0,270
16	1,125	14,1	17,3	22,2	25,8	0,159	0,195	0,250	0,290
17	1,134	15,1	18,5	23,7	27,6	0,172	0,210	0,269	0,315
18	1,142	16,0	19,6	25,1	29,2	0,185	0,224	0,287	0,333
19	1,152	17,0	20,8	26,6	31,0	0,196	0,239	0,306	0,357
20	1,162	18,0	22,2	28,4	33,1	0,209	0,258	0,330	0,385
21	1,171	19,0	23,3	29,8	34,8	0,222	0,273	0,349	0,407
22	1,180	20,0	24,5	31,4	36,6	0,236	0,289	0,370	0,432
23	1,190	21,1	25,8	33,0	38,5	0,251	0,307	0,393	0,458
24	1,200	22,1	27,1	34,7	40,5	0,265	0,325	0,416	0,486
25	1,210	23,2	28,4	36,4	42,4	0,281	0,344	0,440	0,513
26	1,220	24,2	29,6	37,9	44,2	0,295	0,361	0,463	0,539
27	1,231	25,3	31,0	39,7	46,3	0,311	0,382	0,489	0,570
28	1,241	26,3	32,2	41,2	48,1	0,326	0,400	0,511	0,597
29	1,252	27,3	33,4	42,8	49,9	0,342	0,418	0,536	0,625
30	1,263	28,3	34,7	44,4	51,8	0,357	0,438	0,561	0,654
31	1,274	29,4	36,0	46,1	53,7	0,374	0,459	0,587	0,684
32	1,285	30,5	37,4	47,9	55,8	0,392	0,481	0,616	0,717
33	1,297	31,7	38,8	49,7	57,9	0,411	0,503	0,645	0,751
34	1,308	32,8	40,2	51,5	60,0	0,429	0,526	0,674	0,785
35	1,320	33,9	41,6	53,3	62,1	0,447	0,549	0,704	0,820
36	1,332	35,1	43,0	55,1	64,2	0,468	0,573	0,734	0,856

DEGRÉS BAUMÉ	DENSITÉS	100 PARTIES EN POIDS CONTIENNENT				1 LITRE CONTIENT EN KILOGRAMMES			
		SO ³	SO ³ (OH) ²	Acide à 60° B.	Acide à 53° B.	SO ³	SO ³ (OH) ²	Acide à 60° B.	Acide à 53° B.
37	1,345	36,2	44,4	56,9	66,3	0,487	0,597	0,765	0,892
38	1,357	37,2	45,5	58,3	67,9	0,505	0,617	0,791	0,921
39	1,370	38,5	46,9	60,0	70,0	0,525	0,624	0,822	0,959
40	1,385	39,5	48,3	61,9	72,1	0,546	0,668	0,856	0,997
41	1,397	40,7	49,8	65,8	74,3	0,569	0,696	0,891	1,058
42	1,410	41,8	51,2	65,6	76,4	0,589	0,722	0,925	1,077
43	1,424	42,9	52,6	67,4	78,5	0,611	0,749	0,960	1,108
44	1,438	44,1	54,0	69,1	80,6	0,634	0,777	0,994	1,159
45	1,453	45,2	55,4	70,9	82,7	0,657	0,805	1,050	1,202
46	1,468	46,4	56,9	72,9	84,9	0,681	0,835	1,070	1,246
47	1,485	47,6	58,3	74,7	87,0	0,706	0,864	1,108	1,290
48	1,498	48,7	59,6	76,3	89,0	0,730	0,895	1,145	1,335
49	1,514	49,8	61,0	78,1	91,0	0,754	0,925	1,182	1,378
50	1,550	51,0	62,5	80,0	95,3	0,780	0,956	1,224	1,427
51	1,540	52,2	64,0	82,0	95,5	0,807	0,990	1,268	1,477
52	1,565	53,5	65,5	85,9	97,8	0,836	1,024	1,311	1,529
53	1,580	54,9	67,0	85,8	100,0	0,867	1,059	1,355	1,580
54	1,597	56,0	68,6	87,8	102,4	0,894	1,095	1,402	1,636
55	1,615	57,1	70,0	89,6	104,5	0,922	1,131	1,447	1,688
56	1,634	58,4	71,6	91,7	106,9	0,954	1,170	1,499	1,747
57	1,652	59,7	73,2	93,7	109,2	0,986	1,210	1,548	1,804
58	1,671	61,0	74,7	95,7	111,5	1,019	1,248	1,599	1,865
59	1,691	62,4	76,4	97,8	114,0	1,055	1,292	1,654	1,928
60	1,711	63,8	78,1	100,0	116,6	1,092	1,356	1,711	1,995
61	1,752	65,2	79,9	102,5	119,2	1,129	1,384	1,772	2,065
62	1,755	66,7	81,7	104,6	121,9	1,169	1,452	1,858	2,157
63	1,774	68,7	84,1	107,7	125,5	1,219	1,492	1,911	2,226
64	1,796	70,6	86,5	110,8	129,1	1,268	1,554	1,990	2,319
65	1,819	73,2	89,7	114,8	135,8	1,352	1,652	2,088	2,434
66	1,842	81,6	100,0	128,0	149,3	1,500	1,842	2,358	2,750

Pour annuler les causes d'erreur dues aux impuretés de l'acide essayé, *Kolb* a dressé des tables de correction pour les cas où l'acide sulfurique renferme de l'acide sulfureux, des composés oxygénés de l'azote, du sulfate de plomb, etc. On peut toutefois se passer de ces tables dans la fabrication. De même, on peut ne pas tenir compte de la présence de l'arsenic. Des impuretés bien plus considérables (dont *Kolb* n'a pas tenu compte) peuvent provenir de sels de fer (poussière de pyrite), de sels d'alumine (remplissage de la tour de Glover, etc.), de sels de sodium (solutions d'azotate ou de sulfate de sodium) qui peuvent être entraînés dans les chambres de plomb.

Enfin nous donnons, dans les tables suivantes, la correspondance des degrés de *Baumé* avec les densités d'après *Gerlach*, les degrés de l'*aréomètre rationnel de Kolb* et ceux de l'*aréomètre de Twaddle* (généralement usité en Angleterre).

DEGRÉS	ARÉOMÈTRE de Baumé d'après Gerlach	ARÉOMÈTRE rationnel $d = \frac{144,5}{144,5 - n}$	ARÉOMÈTRE de Twaddle
1	1,0068	1,007	1,005
2	1,0158	1,014	1,010
3	1,0208	1,022	1,015
4	1,0280	1,029	1,020
5	1,0353	1,037	1,025
6	1,0426	1,045	1,030
7	1,0501	1,052	1,035
8	1,0576	1,060	1,040
9	1,0653	1,067	1,045
10	1,0731	1,075	1,050
11	1,0810	1,083	1,055
12	1,0890	1,091	1,060
13	1,0972	1,100	1,065
14	1,1054	1,108	1,070
15	1,1158	1,116	1,075
16	1,1224	1,125	1,080
17	1,1310	1,134	1,085
18	1,1398	1,142	1,090
19	1,1487	1,152	1,095
20	1,1578	1,162	1,100
21	1,1670	1,171	1,105
22	1,1763	1,180	1,110
23	1,1858	1,190	1,115
24	1,1955	1,200	1,120
25	1,2053	1,210	1,125
26	1,2153	1,220	1,130
27	1,2254	1,231	1,135
28	1,2357	1,241	1,140
29	1,2462	1,252	1,145
30	1,2569	1,263	1,150
31	1,2677	1,274	1,155
32	1,2788	1,285	1,160
33	1,2901	1,297	1,165
34	1,3015	1,308	1,170
35	1,3131	1,320	1,175
36	1,3250	1,332	1,180
37	1,3370	1,345	1,185
38	1,3494	1,357	1,190
39	1,3619	1,370	1,195

DEGRÉS	ARÉOMÈTRE de Baumé d'après Gerlach	ARÉOMÈTRE rationnel $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$	ARÉOMÈTRE de Twaddle
40	1,3746	1,585	1,200
41	1,3876	1,597	1,205
42	1,4009	1,410	1,210
43	1,4145	1,424	1,215
44	1,4281	1,438	1,220
45	1,4421	1,453	1,225
46	1,4564	1,468	1,230
47	1,4710	1,483	1,235
48	1,4860	1,498	1,240
49	1,5012	1,514	1,245
50	1,5167	1,530	1,250
51	1,5325	1,540	1,255
52	1,5487	1,563	1,260
53	1,5652	1,580	1,265
54	1,5820	1,597	1,270
55	1,5995	1,615	1,275
56	1,6169	1,634	1,280
57	1,6349	1,652	1,285
58	1,6533	1,671	1,290
59	1,6721	1,691	1,295
60	1,6914	1,711	1,300
61	1,7111	1,732	1,305
62	1,7313	1,753	1,310
63	1,7520	1,774	1,315
64	1,7731	1,796	1,320
65	1,7948	1,819	1,325
66	1,8171	1,842	1,330
67	1,8398	—	1,335
68	1,8632	—	1,340
69	1,8871	—	1,345
70	1,9117	—	1,350
71	1,9370	—	1,355
72	1,9629	—	1,360
73	1,9895	—	1,365
74	2,0167	—	1,370
75	2,0449	—	1,375
76	—	—	1,380
77	—	—	1,385
78	—	—	1,390
79	—	—	1,395
80	—	—	1,400
81	—	—	1,405
82	—	—	1,410

DEGRÉS	ARÉOMÈTRE de Twaddle	DEGRÉS	ARÉOMÈTRE de Twaddle	DEGRÉS	ARÉOMÈTRE de Twaddle
83	1,415	113	1,565	143	1,715
84	1,420	114	1,570	144	1,720
85	1,425	115	1,575	145	1,725
86	1,430	116	1,580	146	1,730
87	1,435	117	1,585	147	1,735
88	1,440	118	1,590	148	1,740
89	1,445	119	1,595	149	1,745
90	1,450	120	1,600	150	1,750
91	1,455	121	1,605	151	1,755
92	1,460	122	1,610	152	1,760
93	1,465	123	1,615	153	1,765
94	1,470	124	1,620	154	1,770
95	1,475	125	1,625	155	1,775
96	1,480	126	1,630	156	1,780
97	1,485	127	1,635	157	1,785
98	1,490	128	1,640	158	1,790
99	1,495	129	1,645	159	1,795
100	1,500	130	1,650	160	1,800
101	1,505	131	1,655	161	1,805
102	1,510	132	1,660	162	1,810
103	1,515	133	1,665	163	1,815
104	1,520	134	1,670	164	1,820
105	1,525	135	1,675	165	1,825
106	1,530	136	1,680	166	1,830
107	1,535	137	1,685	167	1,835
108	1,540	138	1,690	168	1,840
109	1,545	139	1,695	169	1,845
110	1,550	140	1,700	170	1,850
111	1,555	141	1,705		
112	1,560	142	1,710		

Les densimètres de *Fleischer*¹ se sont introduits depuis quelque temps dans les fabriques de l'Allemagne; leur maniement est très sûr et très commode, et ils offrent le précieux avantage de permettre d'obtenir des indications concordantes. On lit directement le poids spécifique, en faisant précéder les degrés du chiffre 1. Les instruments étant divisés en demi-degrés, on pourra déterminer le poids spécifique avec une approximation de 3 décimales. Un acide à 66 degrés (1,840 de densité) marque 84° au densimètre; un acide à 60 degrés (1,700 de densité), 70°.

*Dosage volumétrique de l'acide sulfurique*². — [On procède ordinairement de la

¹ *Dingler's Polyt. Journ.*, 1880, t. CCXXII, p. 159.

² Voyez BOLLEY, *Manuel d'essais*, 2^e édit franç., p. 204. — MOHR, *Traité d'analyse chimique à*

manière suivante : On commence par préparer un acide sulfurique normal en dissolvant 100 gr. d'acide sulfurique pur monohydraté (SO^2H^2) dans une quantité d'eau distillée suffisante pour faire le volume d'un litre. On prépare ensuite une solution alcaline contenant par litre 18 à 20 gr. de soude caustique, puis on détermine par une expérience préliminaire combien il faut de la solution de soude caustique pour saturer un volume mesuré d'acide sulfurique normal, et une fois le titre de la liqueur alcaline ainsi fixé, on procède à l'essai de l'acide sulfurique qu'il s'agit d'analyser.

Pour déterminer le titre de la solution caustique, on mesure 10 C. C. d'acide sulfurique normal (= 1 gr. d'acide monohydraté), on les verse dans un gobelet de verre posé sur une feuille de papier blanc et on colore avec quelques gouttes de teinture de tournesol. A l'aide d'une burette de 50 C. C. divisée en demi-centim. cubes, on fait alors couler goutte à goutte, en agitant, la solution alcaline dans la liqueur acide, jusqu'à ce que la couleur rouge de celle-ci soit ramenée au bleu. Si, pour obtenir ce résultat, on a employé, par exemple 51 divisions de la burette, il en résulte que 25,5 C. C. de la solution de soude caustique correspondent à 1 gr. d'acide sulfurique monohydraté.

Cela fait, on pèse exactement 50 gr. de l'acide sulfurique à essayer, que l'on met, sans en perdre, dans un ballon jaugé d'un demi-litre, puis on ajoute peu à peu de l'eau distillée, on laisse refroidir et l'on finit de remplir jusqu'au trait de jauge. On prend ensuite à l'aide d'une pipette 10 C. C. de l'acide ainsi étendu (représentant 1 gr. de l'acide soumis à l'essai) et l'on procède à la saturation comme précédemment à l'aide de la liqueur alcaline titrée. Si l'acide essayé a exigé, par exemple, 42 demi-cent. cubes de la solution caustique = 21 C. C., 1 gr. de cet acide contiendra :

$$\frac{21}{25,5} = 0,8274 \text{ gr. } \text{SO}^2\text{H}^2,$$

c'est-à-dire que la teneur de l'acide sulfurique essayé en acide monohydraté sera égale à 82,74 p. 100].

2. *Dosage des substances qui peuvent altérer la pureté de l'acide sulfurique.*

— a. *Composés non volatils.* — On étend avec de l'eau une grande quantité (jusqu'à 500 gr.) d'acide et l'on suit la marche connue de l'analyse quantitative.

b. *Composés volatils.* — *L'acide sulfureux* (qui ne se rencontre que rarement) est dosé avec la solution d'iode (*Bunsen*).

La teneur en composés oxygénés de l'azote est déterminée comme il a été indiqué au sujet de l'acide sulfurique nitreux (page 409).

Cendres de pyrite et autres produits de grillage. — On les essaie comme il a été dit p. 395 à propos des pyrites, ou dans le Chap. VII. On mélange environ 1 gr. de cendre avec 5 gr. d'un mélange de 4 parties de carbonate de sodium anhydre et de 1 partie d'azotate de potassium, on recouvre le mélange avec une couche des mêmes substances, on fond, etc.

Aide de liqueurs titrées, 2^e édit. franç., p. 138. — *FRESÉNIUS, Analyse quantitative*, 4^e édit. franç., p. 779. — *G. ROUCHET, Moniteur scientifique*, 1874, p. 945.

D'après *Lunge*, en employant la *méthode par l'eau régale* (les cendres étant très finement pulvérisées), on peut terminer le dosage en moins d'une heure.

II. ACIDE SULFURIQUE FUMANT (HUILE DE VITRIOL).

L'*acide sulfurique fumant* n'est autre chose qu'une dissolution d'acide pyrosulfurique dans l'acide sulfurique ordinaire (anglais); depuis quelque temps on le trouve aussi dans le commerce à l'état solide (*huile de vitriol solide*); il est alors constitué uniquement par de l'acide pyrosulfurique.

L'*acide liquide* est fréquemment falsifié avec du sel de Glauber (parce qu'il se vend d'après son poids spécifique¹). Lorsqu'on a employé de l'acide sulfurique ordinaire pour la condensation, les impuretés que renferme celui-ci se retrouvent naturellement dans l'acide fumant. Nous nous contenterons de donner une table (due à *Gnehm*), qui fait connaître immédiatement la teneur en acide sulfurique anhydre correspondant à la valeur trouvée par titrage acidimétrique (ou par dosage pondéral).

*Furstenau*² a récemment dressé et publié une table analogue, mais moins complète.

¹ [On reconnaît cette falsification en évaporant une certaine quantité de l'acide suspect; il reste un résidu de sulfate de sodium qu'on fait cristalliser et dont on peut déterminer le poids.]

² *Chemiker Zeitung*, 1880, p. 18.

SO ⁵ trouvé par titrage	100 PARTIES EN POIDS d'acide fumant renferment		SO ⁵ trouvé par titrage	100 PARTIES EN POIDS d'acide fumant renferment	
	SO ² (OH) ³ *	SO ⁵		SO ² (OH) ³ *	SO ⁵
81,6326	100	0	88,0612	65	35
81,8163	99	1	88,2448	64	36
82,0000	98	2	88,4285	65	37
82,1836	97	3	88,6122	62	38
82,3674	96	4	88,7959	61	39
82,5510	95	5	88,9795	60	40
82,7346	94	6	89,1632	59	41
82,9183	93	7	89,3469	58	42
83,1020	92	8	89,5306	57	43
83,2857	91	9	89,7142	56	44
83,4693	90	10	89,8979	55	45
83,6530	89	11	90,0816	54	46
83,8367	88	12	90,2653	53	47
84,0204	87	13	90,4489	52	48
84,2040	86	14	90,6326	51	49
84,3877	85	15	90,8163	50	50
84,5714	84	16	91,0000	49	51
84,7551	85	17	91,1836	48	52
84,9387	82	18	91,3673	47	53
85,1224	81	19	91,5510	46	54
85,3061	80	20	91,7346	45	55
85,4897	79	21	91,9183	44	56
85,6734	78	22	92,1020	45	57
85,8571	77	23	92,2857	42	58
86,0408	76	24	92,4693	41	59
86,2244	75	25	92,6530	40	60
86,4081	74	26	92,8367	39	61
86,5918	73	27	93,0204	58	62
86,7755	72	28	93,2040	57	63
86,9591	71	29	93,3877	56	64
87,1428	70	30	93,5714	55	65
87,3265	69	31	93,7551	54	66
87,5102	68	32	93,9387	53	67
87,6938	67	33	94,1224	52	68
87,8775	66	34	94,3061	51	69

SO ⁵ trouvé par titrage	100 PARTIES EN POIDS d'acide fumant renferment		SO ⁵ trouvé par titrage	100 PARTIES EN POIDS d'acide fumant renferment	
	SO ² (OH) ²	SO ⁵		SO ² (OH) ²	SO ⁵
94,4897	30	70	97,4285	14	86
94,6754	29	71	97,6122	15	87
94,8571	28	72	97,7959	12	88
95,0408	27	73	97,9795	11	89
95,2244	26	74	98,1632	10	90
95,4081	25	75	98,3469	9	91
95,5918	24	76	98,5306	8	92
95,7755	23	77	98,7142	7	93
95,9591	22	78	98,8979	6	94
96,1428	21	79	99,0816	5	95
96,3265	20	80	99,2653	4	96
96,5102	19	81	99,4489	3	97
96,6938	18	82	99,6326	2	98
96,8775	17	83	99,8163	1	99
97,0612	16	84	100	0	100
97,2448	15	85			

III. ACIDE AZOTIQUE.

Pour l'essai des *matières premières* (salpêtre et acide sulfurique), voyez pages 599 et 415. Le contrôle de la *fabrication* ainsi que celui du *produit* se bornent à des déterminations aréométriques.

Nous donnons à cet effet la table de Kolb¹ pour la *teneur en acide azotique* correspondant aux différentes densités, ainsi que la table de Goebel², qui permet de ramener à la température de 15° C. la densité exprimée en degrés *Baumé* d'un acide dont on a pris le degré à une température plus élevée.

¹ *Bulletin de la Soc. ind. de Mulhouse*, t. XXXVI, p. 412.

² *Pol. Journal*, t. CCXX, p. 244.

DEGRÉS BAUME	DENSITÉS	100 PARTIES CONTIENNENT A 0°		100 PARTIES CONTIENNENT A 15°	
		AzO ² .OH	Az ² O ⁵	AzO ² .OH	Az ² O ⁵
0	1,000	0,0	0,0	0,2	0,1
1	1,007	1,1	0,9	1,5	1,3
2	1,014	1,2	1,9	2,6	2,2
3	1,022	3,4	2,9	4,0	3,4
4	1,029	4,5	3,9	5,1	4,4
5	1,036	5,5	4,7	6,3	5,4
6	1,044	6,7	5,7	7,6	6,5
7	1,052	8,0	6,9	9,0	7,7
8	1,060	9,2	7,9	10,2	8,7
9	1,067	10,2	8,7	11,4	9,8
10	1,075	11,4	9,8	12,7	10,9
11	1,083	12,6	10,8	14,0	12,0
12	1,091	13,8	11,8	15,5	13,1
13	1,100	15,2	13,0	16,8	14,4
14	1,108	16,4	14,0	18,0	15,4
15	1,116	17,6	15,1	19,4	16,6
16	1,125	18,9	16,2	20,8	17,8
17	1,134	20,2	17,3	22,2	19,0
18	1,143	21,6	18,5	23,6	20,2
19	1,152	22,9	19,6	24,9	21,3
20	1,161	24,2	20,7	26,3	22,5
21	1,171	25,7	22,0	27,8	23,8
22	1,180	27,0	23,1	29,2	25,0
23	1,190	28,5	24,4	30,7	26,3
24	1,199	29,8	25,5	32,1	27,5
25	1,210	31,4	26,9	33,8	28,9
26	1,221	33,1	28,4	35,5	30,4
27	1,231	34,6	29,7	37,0	31,7
28	1,242	36,2	31,0	38,6	33,1
29	1,252	37,7	32,3	40,2	34,5
30	1,261	39,1	33,5	41,5	35,6
31	1,275	41,1	35,2	43,5	37,3
32	1,286	42,6	36,5	45,0	38,6
33	1,298	44,4	38,0	47,1	40,4
34	1,309	46,1	39,5	48,6	41,7
35	1,321	48,0	41,1	50,7	43,5
36	1,334	50,0	42,9	52,9	45,3
37	1,346	51,9	44,5	55,0	47,1
38	1,359	54,0	46,3	57,3	49,1
39	1,372	56,2	48,2	59,6	51,1
40	1,384	58,4	50,0	61,7	52,9
41	1,398	60,8	52,1	64,5	55,3
42	1,412	63,2	54,2	67,5	57,9

DEGRÉS BAUMÉ	DENSITÉS	100 PARTIES CONTIENNENT A 0°		100 PARTIES CONTIENNENT A 15°	
		AzO ² .OH	Az ² O ⁵	AzO ² .OH	Az ² O ⁵
43	1,426	66,2	56,7	70,6	60,5
44	1,440	69,0	59,1	74,4	63,8
45	1,454	72,2	61,9	78,4	67,2
46	1,470	76,1	65,2	83,0	71,1
47	1,485	80,2	68,7	87,1	74,7
48	1,501	84,5	72,4	92,6	79,4
49	1,516	88,4	75,8	96,0	82,3
49,5	1,524	90,5	77,6	98,0	84,0
49,9	1,530	92,2	79,0	100,0	85,71
50	1,552	92,7	79,5		
50,5	1,541	95,0	81,4		
51	1,549	97,3	83,4		
51,5	1,559	100,0	85,71		

TABLE DE GEBEL.

TEMPÉRATURE observée. Degrés centig.	DEGRÉS BAUMÉ à ajouter pour ramener à 15°	TEMPÉRATURE observée. Degrés centig.	DEGRÉS BAUMÉ à ajouter pour ramener à 15°	TEMPÉRATURE observée. Degrés centig.	DEGRÉS BAUMÉ à ajouter pour ramener à 15°
45,0	3,65	35,0	2,10	25,0	0,90
44,5	3,56	34,5	1,98	24,5	0,80
44,0	3,48	34,0	1,92	24,0	0,76
43,5	3,40	33,5	1,85	23,5	0,72
43,0	3,32	33,0	1,79	23,0	0,67
42,5	3,25	32,5	1,73	22,5	0,63
42,0	3,15	32,0	1,67	22,0	0,59
41,5	3,08	31,5	1,62	21,5	0,55
41,0	3,00	31,0	1,56	21,0	0,52
40,5	2,92	30,5	1,50	20,5	0,48
40,0	2,85	30,0	1,45	20,0	0,45
39,5	2,75	29,5	1,34	19,5	0,36
39,0	2,65	29,0	1,29	19,0	0,33
38,5	2,58	28,5	1,23	18,5	0,29
38,0	2,50	28,0	1,18	18,0	0,25
37,5	2,43	27,5	1,13	17,5	0,20
37,0	2,36	27,0	1,08	17,0	0,15
36,5	2,29	26,5	1,03	16,5	0,07
36,0	2,23	26,0	0,99	16,0	0,05
35,5	2,16	25,5	0,94	15,5	0,02

IV. INDUSTRIE DU SEL.

L'exploitation des salines peut à peine être rangée parmi les industries chimiques et ne sera traitée pour cette raison que d'une manière très sommaire (voy. du reste plus loin : Sulfate et soude).

Eaux salées. — Abstraction faite des cas peu fréquents où il est nécessaire de faire l'analyse d'une *eau salée* (par la méthode ordinaire), on se borne pour le *contrôle de la fabrication* à la détermination du poids spécifique à l'aide d'un aréomètre; on détermine ainsi, mais d'une manière seulement approximative, la teneur en sels solides (*sel brut*).

Les degrés des aréomètres employés, par exemple, dans les salines autrichiennes pour la détermination de la richesse des eaux salées correspondent aux poids spécifiques suivants, et chaque degré de l'aréomètre représente, à la température de 15° R. (= 18°, 75 C.), 1 pfund (= 560 grammes) de sel dans 1 pied cube autrichien (= 31,5852 lit.) d'eau salée.

Poids spécifiques.	Degrés de l'aréomètre (ou pfunds de sel dans 1 pied cube d'eau salée).
1,0000	0
1,0124	1
1,0246	2
1,0567	5
1,0485	4
1,0604	5
1,0719	6
1,0834	7
1,0946	8
1,1059	9
1,1169	10
1,1279	11
1,1588	12
1,1494	13
1,1601	14
1,1705	15
1,1809	16
1,1912	17
1,2078	18,639

Pour trouver avec les indications de l'aréomètre la teneur centésimale d'une eau salée en sel marin, on se sert de la formule suivante, donnée par *Buchholz* :

$$p = \frac{15900 m}{(103 - \sqrt{m})(1000 + m)},$$

et, au moyen de cette autre formule, on trouve le nombre de pfunds de sel en dissolution dans un pied cube d'eau salée :

$$p^2 = \frac{9,174 \times m}{103 - \sqrt{m}};$$

Dans ces formules, p indique la richesse centésimale en poids de l'eau salée en sel, p^1 le nombre de pfunds de sel dans un pied cube prussien (= 50 lit. 9159) d'eau salée, et m la différence entre le poids spécifique de l'eau salée et celui de l'eau = 1000, à 15° R. (= 18°, 75 C.).

Bischof a dressé la table suivante, qui permet de trouver la richesse centésimale en sel correspondant aux degrés aréométriques marqués par les eaux salées et mesurés à la température de 15° R. :

Poids spécifiques.	Sel marin p. 100.	Poids spécifiques.	Sel marin p. 100.
1,00712.	1	1,10525.	14
1,01242.	2	1,11095.	15
1,02146.	3	1,11872.	16
1,02868.	4	1,12655.	17
1,03594.	5	1,13443.	18
1,04324.	6	1,14237.	19
1,05058.	7	1,15038.	20
1,05796.	8	1,15844.	21
1,06539.	9	1,16657.	22
1,07286.	10	1,17476.	23
1,08038.	11	1,18302.	24
1,08795.	12	1,19135.	25
1,09556.	13	1,19975.	26

Comme le poids spécifique d'une eau salée n'est jamais proportionnel à sa teneur en chlorure de sodium, il faut faire des *corrections* à l'aide de tables calculées une fois pour toutes pour les eaux salées de même provenance ; une simple lecture fournit alors la teneur centésimale. Pour la même richesse centésimale et pour une même proportion de bases, les sulfates élèvent la densité des solutions dans une proportion plus notable que les iodures, ceux-ci davantage que les bromures, les bromures plus que les chlorures et ceux-ci encore plus que les azotates. L'acide étant le même, ce sont les sels d'aluminium qui élèvent le plus le poids spécifique ; viennent ensuite les sels de magnésium, de calcium, de sodium, de potassium et d'ammonium.

Sel marin. — *Frésenius*¹ recommande le procédé suivant pour l'analyse du sel marin. On broie le sel en une poudre bien homogène, que l'on conserve dans un flacon à l'émeri à large ouverture. On en pèse 10 gr., que l'on met en digestion avec de l'eau dans un gobelet de verre ; on filtre le liquide dans un flacon jaugé de 500 C. C., on lave complètement le résidu, généralement très faible, puis on remplit le flacon jusqu'au trait de jauge et on agite. S'il restait, après la dissolution, de petits grains solides et blancs de sulfate de calcium, on les broierait finement dans un mortier, on les ferait digérer avec de l'eau, on décanterait sur le filtre et l'on recommencerait ce traitement jusqu'à ce que l'on ait dissous toutes les parties solubles. Le *résidu insoluble* desséché est chauffé au rouge ; on le pèse et on le soumet à un essai qualitatif, dans lequel on devra surtout s'assurer s'il est bien exempt de gypse. Dans 50 C. C. de la solution primitive, on déter-

¹ *Analyse chimique quantitative*, 4^e édit. franç., p. 818 ; voyez aussi BALLING, *Manuel de l'Art de l'Essayeur*, édit. franç., par L. GAUTIER, p. 377.

mine le *chlore*, dans 150 C. C. l'*acide sulfurique*, dans 150 autres C. C. le *calcium* et le *magnésium*. Une nouvelle portion de 50 C. C. de la solution est additionnée, dans une capsule en platine, de 0,5 C. C. d'acide sulfurique concentré et pur ; on évapore à siccité et l'on pèse. Le résidu neutre renferme les *sulfates de sodium*, de *calcium* et de *magnésium* ; en retranchant la proportion des deux derniers, que l'on a précédemment déterminée, on trouve la quantité de *sulfate de sodium*.

Enfin, on dose l'*eau* dans un nouveau poids de sel.

S'il fallait chercher le brome et d'autres substances, dont le sel marin ne contient que des traces très faibles, il faudrait naturellement modifier la marche de l'analyse.

On trouvera des analyses de sel marin dans le *Traité de chimie industrielle* de R. Wagner et L. Gautier, 2^e édit. franç., tome I, pages 569 et suivantes.

V. INDUSTRIE DE STASSFURT.

Généralités. — On ne détermine généralement, dans la *matière première*, aussi bien que dans le *produit*, que la teneur en chlorure de potassium, quelquefois aussi la teneur en eau. On ne dose qu'accidentellement l'acide sulfurique, le chlore, le sulfate de calcium, etc., et rarement le brome. Le contrôle analytique de la *fabrication* se borne au dosage du chlorure de potassium : 1^o dans les résidus de la dissolution du sel brut ; 2^o dans la boue qui se précipite pendant la dissolution du sel et qui est formée par du sulfate de calcium et de la kiésérite ; 3^o dans le sel qui se sépare par l'évaporation des lessives, et 4^o dans les lessives finales qui, après avoir été épuisées, sont rejetées de la fabrication. Ces quatre produits, qui constituent les déchets de la fabrication et sont une source de pertes, doivent être contrôlés d'une manière suivie. On ne dose le sulfate de calcium et les sels de magnésium qu'autant qu'ils entrent en solution ; ce dosage s'effectue d'après les méthodes analytiques ordinaires.

Nous ferons remarquer à ce sujet que le sulfate de magnésium calciné et anhydre renfermé dans les sels pour engrais ne se dissout qu'après une ébullition prolongée ¹.

Pratique des analyses. Eau. — On la dose, dans le *chlorure de potassium*, par une simple calcination. Lorsqu'il s'agit de la déterminer dans un *sel pour engrais*, qui renferme quelquefois du chlorure de magnésium, il faut, avant la calcination, recouvrir l'échantillon avec une couche de chaux vive pure et bien calcinée, pour retenir l'acide chlorhydrique.

Chlorure de potassium. — On le dose généralement à l'état de chlorure dou-

¹ Dans le commerce on se base, pour la *détermination de la valeur du chlorure de potassium*, sur une teneur de 80 pour 100 en chlorure de potassium, sans doute parce que, dans la fabrication du salpêtre, 100 parties d'azotate de sodium exigent 80 parties de chlorure de potassium.

Pour certains usages particuliers, par exemple pour la *fabrication du carbonate et du chlorate de potassium*, on exige, en même temps qu'une teneur minima en chlorure de potassium, une teneur maxima en chlorure de sodium (1 à 3 pour 100, par exemple).

ble de platine et de potassium. A cet effet, on dissout 10 gr. du sel parfaitement pulvérisé et bien mélangé avec de l'eau dans un ballon de 500 C. C., puis on remplit jusqu'au trait de jauge; on prélève ensuite, à l'aide d'une pipette, 10 C. C. de la solution préalablement bien agitée, on les introduit dans une petite capsule en porcelaine à fond plat, on évapore jusqu'à siccité après addition d'une quantité suffisante d'une solution de chlorure de platine, aussi neutre que possible et exempt de chlorure platineux; après refroidissement, on ajoute de l'alcool à 89° centésimaux, on recueille le précipité sur un filtre desséché à 110° et pesé entre deux verres de montre, on le lave avec de l'alcool de même concentration, on le dessèche à 110° et on le repèse entre les deux mêmes verres de montre. Pour convertir le poids du chlorure double trouvé en chlorure de potassium, on le multiplie par le facteur 0,30507; pour trouver la proportion centésimale, on multiplie par 50 et l'on divise par la quantité de substance employée. Les différences qui peuvent se produire tiennent presque toujours à ce que le chlorure de platine n'est pas parfaitement pur (il peut contenir du protochlorure ou de l'acide azotique). Il faut par conséquent l'essayer, avant de s'en servir, avec du chlorure de potassium chimiquement pur. Il faut aussi laver les filtres à l'alcool, avant de les dessécher, car l'alcool enlève souvent des quantités notables de substances extractives.

Lorsque la substance à essayer renferme du *sulfate*, comme précédemment, on en pèse exactement 10 gr. environ, que l'on dissout dans l'eau bouillante, puis on précipite l'acide sulfurique avec un excès de chlorure de baryum aussi faible que possible. On laisse refroidir la solution avec le précipité, on étend exactement à 500 C. C., on agite pour mélanger parfaitement, on filtre une portion de la liqueur, on en prélève 10 C. C. à l'aide d'une pipette et l'on continue comme il a été dit plus haut.

*Precht*⁴ a publié récemment un travail remarquable sur la détermination du chlorure de potassium dans les sels de Stassfurt. Son procédé, qui diffère un peu de celui qu'on vient de décrire, est le suivant :

Préparation du chlorure de platine. — Lorsqu'on régénère le platine des eaux de lavage alcooliques provenant des analyses, il se produit lors de l'évaporation, par suite de la présence de platine libre, du chlorure de platine inflammable ($C^2H^4PtCl^2$), qui n'est plus précipitable par le chlorure de potassium et le sel ammoniac; en même temps il se dépose, proportionnellement à la quantité du protochlorure de platine présent, une poudre explosible à l'état sec, provenant de l'action du chlorure platineux sur l'alcool. C'est pourquoi on réduit la solution alcoolique bouillante de platine par le carbonate de sodium et en même temps on introduit peu à peu dans la liqueur en voie de réduction le chlorure double de platine et de potassium à réduire, qui est également réduit, si la quantité de carbonate de sodium est suffisante. Le platine réduit est débarrassé d'acide sulfurique et de sel de potassium par décantation avec de l'acide chlorhydrique et de l'eau. Si l'on effectue la réduction avec une lessive de potasse, le lavage est plus difficile. Le chlorure double de platine et de potassium seul est réduit plus facilement par une lessive de soude à 1,2 de densité, contenant 8 pour 100 de

⁴ Zeitschrift für anal. Chem., t. XVIII, p. 509.

glycérine. — Le noir de platine provenant de la réduction d'une solution alcoolique renferme plus ou moins de la combinaison détonante mentionnée plus haut, qui est détruite par dessiccation au bain-marie ou mieux par calcination; le noir de platine obtenu par réduction du chlorure de platine et de potassium avec la soude caustique et la glycérine ne renferme pas ce composé peu soluble dans l'eau régale, mais dans laquelle il se dissout facilement; un résidu insoluble peut être constitué par du sulfate de baryum, ou de l'iridium, qui est insoluble lorsqu'il a été calciné. — La préparation du chlorure de platine est effectuée à une douce chaleur, en ajoutant peu à peu de l'acide azotique. La solution de platine très concentrée renferme toujours du chlorure platineux, que l'acide chlorhydrique fumant, additionné d'un peu d'acide azotique, transforme à une température peu élevée, au bain-marie, en chlorure platinique, l'acide azotique en excès donne lieu à la formation d'une combinaison de chlorure de platine et de chlorure de nitrosyle, et il faut l'éliminer par additions successives d'acide chlorhydrique et d'eau. Cette combinaison constitue une poudre cristalline jaune orange, déliquescente, décomposable par l'eau avec formation d'acide azoteux, ce qui permet de la reconnaître facilement: $2\text{AzOCl}, \text{PtCl}^4 + \text{H}^2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{PtCl}^4 + \text{Az}^2\text{O}^5$. — Une bonne solution de platine doit être exempte, autant que possible, d'acide azotique, d'acide chlorhydrique et de chlorure platineux; on n'arrivera à ce résultat qu'en consacrant à sa préparation beaucoup de soin et de temps. La présence du chlorure platineux est plus nuisible que celle de l'acide azotique, qui n'augmente que très peu la solubilité du chlorure double, tandis que le chlorure platinique, qui se précipite lorsqu'on étend avec de l'eau ou de l'alcool, se mélange au chlorure double de platine et de potassium. Si l'on emploie pour la préparation du chlorure de platine de vieux objets en platine renfermant de l'iridium, celui-ci entre en dissolution et l'on obtient du chlorure de platine brun, présentant le même aspect que s'il contenait du chlorure platineux. Une petite quantité d'iridium dans la liqueur n'est pas nuisible, car le poids atomique de l'iridium diffère peu de celui du platine, et le chlorure de potassium précipite d'abord le platine. Le chlorure de platine destiné à l'analyse doit être entièrement soluble dans l'alcool et donner, avec du chlorure de potassium pur, la quantité théorique de chlorure double.

Pour l'analyse on peut déterminer approximativement la teneur de la dissolution de platine à l'aide de la table suivante, qui donne la teneur centésimale en chlorure de platine correspondant au poids spécifique.

Le chlorure double de platine et de potassium est soluble dans 42 600 parties d'alcool absolu, dans 57 500 parties d'alcool à 96°, dans 26 400 parties d'alcool à 80°; par contre, une solution de $2\text{NaCl}, \text{PtCl}^4$ dans l'alcool renferme 48,5 pour 100 de sel, si celui-ci a été préalablement déshydraté. Les combinaisons correspondantes du magnésium et du calcium sont aussi facilement solubles, tandis que la combinaison du baryum se décompose.

PtCl ⁴ pour cent	DENSITÉS	PtCl ⁴ pour cent	DENSITÉS	PtCl ⁴ pour cent	DENSITÉS
1	1,009	18	1,188	35	1,450
2	1,018	19	1,201	36	1,469
3	1,027	20	1,214	37	1,488
4	1,056	21	1,227	38	1,500
5	1,046	22	1,242	39	1,523
6	1,056	23	1,256	40	1,546
7	1,066	24	1,270	41	1,568
8	1,076	25	1,285	42	1,591
9	1,086	26	1,300	43	1,615
10	1,097	27	1,315	44	1,641
11	1,108	28	1,330	45	1,666
12	1,119	29	1,346	46	1,688
13	1,130	30	1,362	47	1,712
14	1,141	31	1,378	48	1,756
15	1,153	32	1,395	49	1,760
16	1,165	33	1,413	50	1,785
17	1,176	34	1,431		

Pratique de l'analyse. — On précipite l'acide sulfurique dans une solution renfermant 0,5 parties d'acide chlorhydrique pour 1 partie de sel, contenue dans un ballon de 500 C. C. rempli aux deux tiers ou aux trois quarts et préalablement chauffée à 80°-90°, et à cet effet on ajoute peu à peu à la solution, fréquemment portée à l'ébullition, du chlorure de baryum en quantité suffisante pour précipiter complètement l'acide sulfurique. On obtient ainsi du sulfate de baryum cristallin, qui se dépose rapidement. On refroidit le ballon et l'on remplit jusqu'au trait de jauge, on ajoute ensuite une quantité d'eau égale au volume occupé par le sulfate de baryum, volume que l'on calcule d'après la quantité de chlorure de baryum employé et le poids spécifique 4,2. Si l'on a ajouté un excès de chlorure de baryum, on l'élimine avec quelques gouttes d'acide sulfurique. En employant une dissolution de baryum d'un titre connu (104 gr. par litre de sel anhydre), on peut ajouter en une seule fois très approximativement la quantité de chlorure de baryum nécessaire (lorsqu'on opère sur des produits de composition à peu près constante, tels que la kainite et la carnallite), et comme alors la précipitation est complète, cela permet de doser en même temps l'acide sulfurique.

La précipitation de l'acide sulfurique ne doit pas se faire en solution neutre, parce que la fin de la précipitation n'est pas facile à reconnaître dans le liquide trouble et surtout parce que le sulfate de baryum précipité en liqueur neutre entraîne beaucoup de sulfate de potassium, ce qui peut donner des différences allant jusqu'à 1 pour 100. Lorsqu'on n'évapore pas tout à fait à siccité, une petite quantité d'acide sulfurique n'exerce pas d'influence nuisible.

Pour la précipitation avec le chlorure de platine, on emploie 0,2 à 1 gr. de substance, selon la teneur en chlorure de potassium. Afin d'éviter les calculs, il est

commode de dissoudre 15,281 gr. dans 500 C. C. d'eau et d'employer 10 C. C. de cette solution pour la précipitation, de telle sorte que chaque milligramme de chloroplatinate de potassium indique 0,1 pour 100 de chlorure de potassium ou, si l'on a pesé dans les mêmes conditions 17,847 gr., 0,1 pour 100 de sulfate de potassium. Si l'on veut obtenir une plus grande exactitude, on prendra avantageusement 1 gr. de carnallite brute avec 16 pour 100 de chlorure de potassium (renfermé dans 25 C. C. d'une solution de 20 gr. dans 500 C. C.). Il est très commode de faire les pesées sur une petite balance à main et de se faire fabriquer un poids de 15,281 gr. pour le chlorure de potassium et un autre de 17,847 gr. pour le sulfate de potassium.

La solution, additionnée d'une quantité suffisante de chlorure de platine, est évaporée au bain-marie jusqu'à ce que la liqueur sirupeuse se prenne, par le refroidissement, en une masse formée de petits cristaux ; mais il faut éviter la production de gros cristaux de chloroplatinate de sodium, qui rendent le lavage très difficile. Si la solution ne renferme, avec le chloroplatinate de potassium, que du chloroplatinate de sodium, on peut avec avantage l'évaporer à siccité, afin de déshydrater le chloroplatinate de sodium, qui est alors plus soluble dans l'alcool absolu. On effectue le lavage dans une capsule en porcelaine, par décantation avec de l'alcool absolu, en ayant soin de triturer le résidu de l'évaporation avec une baguette de verre. La liqueur décantée de la capsule est filtrée à travers un filtre taré, et lorsque le lavage est terminé, on jette le chloroplatinate sur le filtre. On élimine les dernières traces de chloroplatinate adhérentes aux parois de la capsule en frottant avec la baguette de verre arrondie. On filtre toujours à l'aide d'un appareil à aspiration. La première liqueur versée, qui contient beaucoup de sels de platine en solution, ne doit pas toucher les bords du filtre, parce que le lavage est rendu plus difficile, ce qui se reconnaît, pendant la dessiccation du filtre, à une coloration brune des bords de ce dernier. On peut admettre que, en général, le lavage est complet en 10 minutes avec 60 à 70 C. C. d'alcool. Il n'est pas avantageux d'employer un mélange d'alcool et d'éther, parce que le chloroplatinate de sodium s'y dissout très difficilement, mais il est bon de laver avec de l'alcool chaud, qui dissout facilement le sel de platine et de sodium sans réduction du chlorure de platine ; une addition de glycérine n'est pas commode. La pesée du chloroplatinate sur un filtre taré donne des résultats exacts, lorsqu'on a eu soin de dessécher préalablement pendant assez longtemps (environ 2 heures) le filtre à 150°. Le filtre renfermant le précipité lavé à l'alcool absolu est complètement sec après 15 à 20 min. de dessiccation à 150°, une pesée ultérieure ne donne pas de diminution de poids. Le filtre d'amiante, souvent recommandé, est moins commode. Si l'on a à déterminer de petites quantités de chlorure de potassium (moins de 2 pour 100) en présence de grandes quantités de chlorure de sodium (par exemple dans l'analyse du sel gemme), on en évapore 10 à 100 gr. avec une solution de chloroplatinate de sodium dont on connaît le litre, et les sels de potassium sont ainsi précipités. Le chloroplatinate de sodium employé en excès est éliminé par lavage avec de l'alcool absolu, et dans la liqueur filtrée le platine est séparé par réduction, lavé et ensuite pesé.

B. *Corenwinder* et G. *Contamine* ont publié récemment une méthode, commode et exacte, d'après eux, pour le dosage du potassium dans les produits com-

*merciaux*¹, et qui rend inutile la séparation préalable de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique et de la silice, dont les composés sodiques sont insolubles dans l'alcool. *Corenwinler* et *Contamine* ajoutent à la solution du sel à essayer un léger excès d'acide chlorhydrique, puis du chlorure de platine, ils font ensuite digérer, au bain-marie et lavent à la manière ordinaire avec de l'alcool étheré. Après filtration, le précipité est dissous sur le filtre avec de l'eau bouillante. La solution ainsi obtenue est versée lentement dans une solution bouillante de formiate de sodium. Le platine réduit est filtré, lavé, desséché, calciné et pesé.

Acide sulfurique. — *Precht*² opère de la manière suivante pour le dosage de l'acide sulfurique dans les sels de Stassfurt : Il conserve, dans un flacon bouché, une solution normale de chlorure de baryum (104 gr. de sel anhydre par litre) sous une couche de 1 cm. de hauteur d'essence de pétrole; le flacon est placé sur une tablette élevée, de telle sorte que la liqueur pénètre dans la burette par la partie inférieure. Lorsque les hydrocarbures volatils ne possèdent plus la tension nécessaire pour produire l'écoulement du liquide, on fait entrer de l'air dans le flacon en ouvrant un tube de verre muni d'un robinet à pince; de cette manière la liqueur est préservée de l'évaporation. Lorsqu'on ne peut reconnaître la réaction finale dans une solution du sulfate troublée par l'argile, etc., on précipite le chlorure de baryum en excès avec du chromate de potassium titré d'après une modification de la méthode de *Wildenstein* imaginée par l'auteur, et l'on titre l'excès de chromate avec une dissolution d'un sel de protoxyde de fer. On ajoute à la solution précipitée par le chlorure de baryum 10 C. C. de chromate de potassium, dont 2 volumes correspondent exactement à 1 volume de solution barytique, on neutralise avec la soude caustique, jusqu'à ce que la couleur rouge ait passé au jaune (un excès de soude n'est pas nuisible) et on laisse refroidir. Lorsque la coloration jaune n'est pas suffisamment prononcée, on ajoute encore 10 C. C. de solution de chromate, jusqu'à ce qu'on obtienne une teinte jaune persistante. On parfait ensuite le volume à 500 C. C. et l'on titre 50 C. C. de la liqueur filtrée avec une solution titrée et acide de sulfate ferreux, dont 10 volumes sont oxydés par 1 volume de chromate de potassium. On fait écouler la solution de sulfate de protoxyde de fer dans la solution de chromate acidulée par l'acide sulfurique, jusqu'à ce que la coloration jaune ait disparu pour faire place à une teinte verte. On conserve la solution de sulfate ferreux dans un appareil semblable à celui qu'a indiqué *Frésenius* pour le protochlorure d'étain (voy. p. 185).

Le calcul est très simple : $\frac{10 \text{ C. C. FeO}}{2}$ représente l'excès de chlorure de baryum ajouté, dont chaque centimètre cube correspond à 40 milligrammes SO_2 . Toutefois, cette méthode n'est applicable que lorsque le sel ne renferme pas de composés capables de réduire l'acide chromique ou d'oxyder le sel ferreux. Elle convient surtout lorsqu'on a à faire un grand nombre de déterminations successives, la teneur en acide sulfurique étant connue approximativement.

Appendice. Fabrication du brome. — On a rarement recours, dans cette

¹ *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 907.

² *Zeitschr. für anal. Chem.*, t. XVIII, p. 521.

fabrication, à un contrôle analytique, car les lessives finales de l'industrie de Stassfurt, qui sont traitées pour brome et qui n'en renferment que de petites quantités, ont une composition peu variable.

Le *dosage du brome* s'effectue à l'aide de la méthode par différence; on précipite d'abord à la fois du chlorure et du bromure d'argent, on pèse, on calcine dans un courant de chlore et on reprend le poids.

VI. FABRICATION DU SALPÊTRE AVEC L'AZOTATE DE SODIUM.

Généralités¹. — Les *matières premières* (azotate de sodium et chlorure de potassium) et le *produit* (salpêtre) sont contrôlés par l'analyse, on surveille la *fabrication* en déterminant régulièrement, à l'aide de l'aréomètre de *Baumé*, le poids spécifique de toutes les lessives et eaux de lavage.

Matière première. Azotate de sodium. — L'azotate de sodium (salpêtre du Chili, du Pérou) est essayé au point de vue de sa teneur en nitrate de sodium, chlorure de sodium et eau. La proportion des autres impuretés, telles que la chaux, la magnésie, l'alumine, l'acide sulfurique, l'iode, le sable et les matières organiques est très faible et peut être évaluée en moyenne, sans erreur sensible, à 0,5 pour 100.

Teneur en azotate de sodium. — Elle s'élève en moyenne à 95-97 pour 100 et peut être déterminée de la manière la plus simple et la plus sûre, par voie indirecte, en dosant le chlorure de sodium et l'eau, ajoutant 0,50 pour 100 pour les autres impuretés et comptant la différence comme azotate de sodium. Les méthodes qui consistent à déterminer la proportion de nitrate de sodium d'après la quantité d'acide azotique sont incertaines et demandent généralement beaucoup de temps.

Teneur en chlorure de sodium. — On titre avec une solution d'argent en employant le bichromate de potassium comme indicateur.

Teneur en eau. — On dessèche à 120° et l'on chauffe avec beaucoup de précaution au-dessus d'une petite flamme jusqu'à fusion du salpêtre. Lorsque la température est trop élevée, il se produit facilement une légère décomposition (que l'on reconnaît à la réaction alcaline de la dissolution aqueuse de la masse fondue).

Chlorure de potassium. — La teneur en chlorure de potassium (en moyenne 83 à 88 pour 100) est déterminée par précipitation à l'aide du chlorure de platine (voy. page 452).

Produit. Salpêtre. — Le salpêtre (azotate de potassium) ne renferme généralement que 0,003 à 0,005 pour 100 de chlore (sous forme de chlorure de sodium; ordinairement on garantit une pureté jusqu'à 0,01 pour 100 de chlore), 0,2 pour 100 d'humidité et des traces d'impuretés mélangées mécaniquement, très rarement des traces de nitrate de sodium, de nitrate et de chlorure de magnésium (mais les petites quantités de ces dernières combinaisons sont complètement éli-

¹ Voyez les Chapitres IX et X, dans lesquels l'essai des combinaisons dont il est question ici est traité d'une manière complète.

minées avec les premières eaux de lavage dans les traitements répétés, par lessivage et lavage du salpêtre brut, en vue de l'élimination du chlorure de sodium). On détermine le chlore, les azotates de magnésium et de sodium par la méthode dite *essai chimique du salpêtre*. Les *essais empiriques du salpêtre* ne donnent généralement que des résultats approximatifs, quoique suffisants dans quelques cas; nous ne les décrirons que sommairement ¹.

Essais empiriques du salpêtre.—1. La *méthode suédoise de Schwartz* est basée sur le fait suivant : après qu'il a été fondu, et qu'il est revenu à l'état solide, le salpêtre offre, lorsqu'on le casse, des surfaces rayonnées, dont les rayons sont d'autant plus apparents que le salpêtre est plus pur. Une proportion de chlorure ou d'azotate de sodium allant jusqu'à 2,5 pour 100, ajoutée au salpêtre, détruit presque complètement la structure de ce dernier ; mais la diminution de la structure rayonnée n'est pas proportionnelle à la teneur en chlorure de sodium.

2. La *méthode française de Riffaut* repose sur ce fait, qu'une solution d'azotate de potassium pur, saturée à une température déterminée, ne peut plus dissoudre de salpêtre à cette température, mais seulement des sels étrangers. Si donc on épuise une certaine quantité de l'échantillon à analyser avec une solution de salpêtre pur, le poids du salpêtre qui restera, représentera la teneur de l'échantillon en azotate de potassium. L'expérience a montré qu'on obtient toujours des résultats trop élevés de 2 pour 100, par suite de l'évaporation d'une certaine quantité d'eau pendant la filtration de la solution, la dessiccation, etc. En outre, les impuretés insolubles dans la solution d'azotate de potassium que peut contenir le salpêtre (par exemple, le sable ou les matières terreuses) sont comptées comme du salpêtre pur, et une solution saturée d'azotate de sodium est capable de dissoudre de nouvelles quantités de salpêtre, sans doute par suite d'une décomposition partielle ($\text{AzO}^2.\text{OK} + \text{NaCl} = \text{AzO}^2.\text{ONa} + \text{KCl}$). Ces deux causes d'erreur ajoutées à la première produisent dans les résultats des différences qui peuvent s'élever jusqu'à 2,5 pour 100.

5. La *méthode autrichienne de Huss* repose sur ce fait, qu'une solution de salpêtre abandonne des cristaux dès que sa température est abaissée au-dessous du point auquel elle a été saturée : 40 parties d'azotate de potassium dissoutes dans 100 parties d'eau à 56°,25 commencent à cristalliser à la température de 25°,31. 40 parties du salpêtre à essayer, dissoutes dans les conditions précédentes, commenceront à déposer des cristaux à une température d'autant plus basse que le salpêtre renferme plus de sels étrangers. *Huss* a dressé une table qui fait connaître immédiatement la proportion de ces derniers d'après la température à laquelle la cristallisation commence. L'essai est exact, à condition que l'on remplace l'eau évaporée pendant la dissolution, que l'on filtre rapidement la solution chaude, pour séparer les substances insolubles qui favoriseraient la cristallisation, et que l'on observe exactement le thermomètre.

*Essai chimique du salpêtre*².—*Chlore.*—Généralement, on ne détermine le chlore

¹ Voyez, pour plus de détails, BOLLEY, *Manuel d'essais*, 2^e éd. franç., p. 216, et BALLING, *Manuel de l'Art de l'Essayeur*, p. 115.

² [Par les méthodes chimiques de *Gay-Lussac* (BOLLEY, *Manuel d'essais*, p. 220), de *Pelouze* (BALLING, *Art de l'Essayeur*, p. 116), de *F. Jean* (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXVI, p. 10), etc., on ne détermine que la teneur en acide azotique, sans s'occuper des bases combinées à cet acide, et

que *qualitativement* à l'aide d'une solution d'azotate d'argent dans un tube à essais ; car avec un peu de pratique on peut juger d'une manière certaine de la pureté du salpêtre essayé d'après l'intensité du trouble formé. On ne *dose* le chlore que lorsque le trouble est relativement fort (ce qui est rare). Ce dosage ne peut pas se faire en titrant avec de l'azotate d'argent, parce qu'en présence d'un grand excès d'azotate de potassium, comme c'est le cas avec le salpêtre, la réaction finale ne peut pas être facilement reconnue et n'apparaît distinctement que lorsqu'on a ajouté un excès de solution d'argent. On trouverait ainsi trop de chlore ; on doit par conséquent suivre la méthode pondérale. Il convient d'employer 250 à 500 gr. de salpêtre, car il est difficile d'effectuer une détermination exacte lorsqu'on opère sur de plus petites quantités de substance.

Sels de magnésium. — Une solution saturée de salpêtre (50-100 gr. de salpêtre) est additionnée d'ammoniaque et de phosphate de sodium. Comme il n'y a jamais que des traces de magnésie, le précipité ne se forme souvent qu'au bout de 12 heures.

Azotate de sodium. — On recherche l'azotate de sodium à l'aide du microscope d'après la méthode de *Noellner*¹. A cet effet, le salpêtre est exposé à l'air pendant quelques heures, pour concentrer l'azotate de sodium dans le plus petit volume de liquide possible ; cette combinaison entre en déliquescence et peut alors être déplacée sur un entonnoir avec une petite quantité d'eau. On évapore la lessive, on laisse cristalliser et on expose de nouveau les cristaux à l'air pour provoquer la déliquescence de l'azotate de sodium, jusqu'à ce que l'on ait obtenu une solution très riche en ce dernier sel, qu'on laisse cristalliser. L'azotate de potassium cristallise en prismes, l'azotate de sodium en rhomboédres, les chlorures de sodium et de potassium donnent des cubes en trémies, que l'on peut distinguer avec beaucoup de netteté, si l'on emploie le microscope à polarisation.

Fabrication. Déterminations aréométriques. — Le poids spécifique des lessives et des eaux de lavage étant d'autant plus faible que ces liqueurs se rapprochent davantage d'une solution saturée d'un seul sel, on pourra, d'après la diminution du poids spécifique des eaux employées aux lavages successifs du salpêtre ou du sel marin, suivre la diminution des sels mélangés jusqu'à obtenir la teneur pour cent déterminée pour chaque opération. Si, par exemple, pour éliminer le chlorure de sodium dans un salpêtre brut renfermant en moyenne encore 11 à 13 pour 100 de chlorure de sodium, on lave d'abord avec une solution saturée à froid d'azotate de potassium contenant environ 2 pour 100 seulement de chlorure de sodium et marquant 20° B., puis avec de l'eau, il ne faudra généralement prolonger ces lavages que jusqu'à ce que les lessives qui s'écoulent marquent 20° B. ou au-dessous. Ordinairement trois ou quatre lavages avec des lessives et un

alors l'azotate de sodium est dosé sous forme d'azotate de potassium. C'est pourquoi il est préférable de déterminer la quantité des substances étrangères qui peuvent altérer la pureté du salpêtre ou qui y ont été ajoutées avec intention (humidité, résidu insoluble, chlore, acide sulfurique, magnésie, azotate de sodium), et en retranchant du poids de salpêtre pris pour l'essai la somme des substances étrangères, on obtient la teneur réelle en azotate de potassium (*BOLLEY, loc. cit.*, p. 221). Pour connaître exactement la quantité de l'azotate de sodium contenu dans le salpêtre, il faut doser la soude d'après les procédés analytiques ordinaires. Voy. aussi Chap. X.]

¹ *Dingler's Journal*, 1867, p. 577.

lavage à l'eau suffisent ; les liqueurs écoulées ont alors les poids spécifiques suivants : Première lessive 40-38° B., deuxième 37-34° B., troisième 50-28° B., quatrième 26-24° B., cinquième 20-17° B. Le salpêtre brut ne renferme plus alors qu'environ 0,4 à 0,2 pour 100 de chlorure de sodium, et est suffisamment pur pour être raffiné. Si l'on fait encore subir au salpêtre raffiné par redissolution, comme d'ordinaire, 2 à 5 lavages avec de l'eau jusqu'à ce que les liqueurs écoulées marquent 12° B., le salpêtre renfermera moins de 0,01 pour 100 de chlorure de sodium. La première eau de lavage marque alors 27-24° B. et renferme dans 100 M. C. 3 à 2 gr. de chlorure de sodium ; la deuxième marque 17-15° B. et renferme 0,5 à 0,2 gr. NaCl dans 100 M. C. ; la troisième, qui marque 12-10° B., renferme 0,04 gr. NaCl dans 100 M. C. On reconnaît de même par l'observation du poids spécifique des eaux de lavage que le chlorure de sodium a été parfaitement épuisé en salpêtre. Si, comme on le fait ordinairement, on lave le sel marin trois fois à l'ébullition avec une solution saturée de chlorure de sodium contenant de petites quantités d'azotate de potassium et deux fois avec de l'eau, la dernière eau de lavage marquera, à chaud, 25-24° B. et le sel marin ne contiendra plus que 1,5 à 0,5 pour 100 d'azotate de potassium, dont il perdra encore une certaine quantité lorsqu'on le mettra à égoutter.

Enfin, on peut encore s'assurer par la détermination du poids spécifique des liqueurs que l'on a employées pour la décomposition, des proportions convenables de matières premières. Les eaux mères de la cristallisation de l'azotate de potassium marquent à froid 37 à 36° B., lorsque l'on a dissous des proportions convenables d'azotate de sodium et de chlorure de sodium ; un trop grand excès d'azotate de sodium se reconnaîtra facilement à un poids spécifique plus élevé (40-45° B.).

Au bout d'un certain temps, selon que la quantité des matières premières (azotate de sodium et chlorure de potassium) traitées par les lessives est plus ou moins considérable, les impuretés renfermées dans les matières premières, telles que les sulfates, les iodures, les sels de calcium et de magnésium (ces derniers peuvent se rencontrer jusqu'à une proportion de 15 à 30 pour 100), s'accumulent dans les lessives et occasionnent une augmentation constante du poids spécifique, qui peut aller jusqu'à 40-44° B., sans que les liqueurs renferment un excès d'azotate de sodium.

Dosage de l'azotate de sodium dans le sel marin. — On emploie avec avantage la méthode de *Schulze* modifiée par *Kubel* (réduction de l'acide azotique à l'état de bioxyde d'azote, dont on mesure le volume). Elle est rapide et commode et fournit des résultats exacts, bien concordants.

La solution de sel marin est portée à l'ébullition dans un ballon muni d'un tube pour le dégagement des gaz, et l'ébullition est prolongée jusqu'à ce que l'on ait chassé tout l'air de l'appareil, puis on verse par un tube, qui traverse le deuxième trou du bouchon, une solution de chlorure ferreux et de l'acide chlorhydrique, en évitant l'accès de l'air. On fait bouillir la liqueur et l'on reçoit le bioxyde d'azote dégagé dans un tube mesureur rempli d'une solution de soude caustique à 10 pour 100. On continue l'ébullition, jusqu'à ce que le volume du bioxyde d'azote n'augmente plus. L'acide chlorhydrique entraîné est retenu par la lessive de soude.

VII. COMPOSÉS AMMONIACAUX EXTRAITS DES EAUX DU GAZ.

Généralités¹. — L'eau ammoniacale provenant des usines à gaz n'est généralement essayée que d'une manière grossière, à l'aide de l'aréomètre, au point de vue de sa teneur en ammoniacque. Parmi les *produits*, on essaie l'ammoniacque caustique au point de vue de sa concentration et de sa pureté; pour le sulfate d'ammonium il faut s'assurer de l'absence du cyanure et du sulfocyanure d'ammonium, parce que ce sel est surtout employé en agriculture et que les composés cyanurés sont vénéneux pour les plantes.

Matière première. — Eau du gaz. — L'eau du gaz renferme, outre, le carbonate d'ammonium qui est le composé dominant (0,3 à 3 pour 100), de petites quantités d'hydrosulfure, de chlorure, d'hyposulfite, de cyanure et de sulfocyanure d'ammonium. L'essai se fait ordinairement à l'aide de l'aréomètre Baumé², et on admet qu'à un degré Baumé correspond une teneur d'environ 0,6 pour 100 H²Az. Cette méthode ne fournit que des résultats approximatifs, car l'eau du gaz renferme des quantités variables de composés du carbone et du soufre, et la proportion relative de ces différents composés n'est pas fixe. Toutefois la détermination du poids spécifique suffit, lorsqu'on ne traite que des eaux du gaz provenant de la même usine, à condition qu'elle soit contrôlée de temps en temps par un dosage de l'ammoniacque. — Mohr a décrit un procédé pour l'analyse exacte de l'eau du gaz³.

Dosage de l'ammoniacque. — On dose l'ammoniacque par le méthode volumétrique ordinaire. Il ne faut pas manquer, après que la liqueur a été acidifiée, de la faire bouillir jusqu'à expulsion complète de l'acide carbonique. Il est très convenable d'employer comme indicateur une solution alcoolique de coralline, indicateur qui permet de reconnaître le changement de teinte, dans une liqueur colorée, bien plus nettement que le tournesol et se conserve sans altération.

Dosage de tous les sels ammoniacaux, y compris ceux qui n'ont pas de réaction alcaline. — Ce dosage n'est que rarement nécessaire, car dans la plupart des eaux du gaz, la proportion de ces sels n'est pas considérable et ne varie que peu, lorsqu'on emploie le même charbon (pour la fabrication du gaz). L'opération consiste à distiller l'eau du gaz avec de la chaux et à recevoir les vapeurs distillées dans un acide normal, dont on reprend ensuite le titre.

Produits. — Ammoniacque caustique. — On essaie l'ammoniacque à l'aide d'un aréomètre au point de vue de sa concentration. Le poids spécifique des différentes ammoniacques du commerce varie entre 0,975 (8,5 pour 100 H²Az) et 0,875 (32,5 pour 100 H²Az). Relativement à sa pureté, on exige que le produit destiné à des usages techniques soit incolore, limpide et exempt d'hydrosulfure d'ammonium, dont on reconnaît la présence par la méthode ordinaire. Les sortes plus pures ne doivent pas non plus contenir de matières empyreumatiques. Si elles

¹ Voyez Chap. IX, *Engrais commerciaux*, où l'analyse des sels ammoniacaux est traitée d'une manière complète.

² Voyez page 416.

³ *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2^e édition française, p. 405.

en renferment, elles se colorent en jaune verdâtre ou même en rouge, lorsqu'on les neutralise avec de l'acide sulfurique ou de l'acide azotique, et après la neutralisation elles dégagent une odeur particulière. Les sortes tout à fait pures doivent être complètement exemptes de cyanures et de chlorures, et ne doivent pas, par suite, être troublées par l'azotate d'argent après neutralisation.

Sulfate d'ammonium¹. — Dans les fabriques on y détermine souvent l'azote par combustion avec la chaux sodée; ce procédé est inexact parce que l'on emploie une trop petite quantité de substance et aussi parce que l'on ne peut prendre, dans un stock d'un grand nombre de tonnes, un échantillon de quelques décigrammes qui soit suffisamment exact. Aussi vaut-il mieux se servir du procédé décrit précédemment, c'est-à-dire expulser l'ammoniaque d'une quantité pesée du sel, par ébullition avec une lessive alcaline, en le recevant dans un acide normal, dont on reprend ensuite le titre.

Sel ammoniac. — Le sel ammoniac se trouve dans le commerce cristallisé, sublimé et en pains. On reconnaît, par la méthode ordinaire, les impuretés non volatiles (et les métaux). Le sel sublimé est plus pur que le sel en cristaux ou en pains.

Carbonate d'ammonium (de composition variable). — On l'essaie au point de vue de sa teneur en *acide sulfurique*, *acide chlorhydrique*, *composés non volatils* (chaux, plomb) et *hyposulfite*. Ce dernier essai se fait en ajoutant de l'acide acétique et de l'azotate d'argent (en présence d'hyposulfite, il se forme un précipité blanc qui noircit rapidement).

VIII. SULFATE DE SODIUM.

Généralités. Matière première. — Pour ce qui concerne le *sel marin* et l'*acide sulfurique* (on emploie aussi quelquefois les résidus de la fabrication de l'acide azotique et de l'acide chlorhydrique, les écailles des poêles d'évaporation des salines, etc.), voyez les articles correspondants. Dans le sel marin, la présence du sulfate de calcium, dont la proportion s'élève souvent jusqu'à 8 pour 100, est extrêmement nuisible; l'acide sulfurique employé est l'acide brut des chambres, des concentrateurs et du glover, qui marque 59 à 60° B.

Fabrication. — Voyez plus loin : *Acide chlorhydrique*.

Produit. — L'essai du *sulfate de sodium* qui doit être employé dans l'usine pour la fabrication de la soude ne porte généralement que sur la détermination de l'acide libre², quelquefois du bisulfate et du chlorure de sodium. Dans le *sulfate de sodium destiné au commerce* (pour la fabrication du verre, etc.), on dose l'acide libre, l'eau, le fer (qui se trouve à l'état de sel ferreux et de sel ferrique), le sable, le chlore, la chaux et quelquefois le sulfate de calcium.

Produit. — Le *sulfate destiné au commerce* se présente sous la forme d'une

¹ Voyez, pour plus de détails, Chap. IX, *Engrais commerciaux*.

² On entend par *acide libre* non seulement la quantité généralement minime d'acide sulfurique renfermée dans le sulfate, et qui est indiquée par neutralisation avec un alcali normal, mais encore la proportion d'acide combiné à l'alumine et au fer. On le calcule généralement en acide sulfurique anhydre.

masse jaunâtre, blanc verdâtre, souvent d'un blanc pur, à grains plus ou moins fins; on y rencontre souvent des gros morceaux agglomérés, qui sont très riches en chlorure de sodium ou en sont entièrement formés. Un sulfate est généralement d'autant meilleur que sa texture est plus grenue. Une teinte gris sale et la présence de grains fondus et agglomérés indiquent la présence de sel indécomposé. — Sa teneur varie entre 93 et 99 pour 100 de sulfate de sodium neutre, 0,6 à 2,5 pour 100 d'acide libre, 0,8 à 1,2 pour 100 de sulfate de calcium, 0,1 à 2,6 pour 100 de chlorure de sodium, 0,2 à 4,5 pour 100 d'eau et 0,1 à 0,5 de substances insolubles dans les acides; en outre, le sulfate renferme des quantités variables (petites) de sulfates de fer, d'alumine, quelquefois de magnésie. Un sulfate bon pour la vente ne doit pas renfermer, d'après *Lunge*, plus de 1 pour 100 de chlorure de sodium et de 1,5 pour 100 d'acide libre (calculé en SO^3), toutefois ces impuretés ne doivent pas se trouver réunies. Voyez p. 449 pour les propriétés du sulfate destiné à la fabrication de la soude.

Essai du sulfate destiné à la fabrication de la soude. — Pour la détermination de l'acide libre, on pèse ordinairement 10 gr. de sulfate, que l'on dissout dans 200 C. C. d'eau chaude, et l'on prélève avec une pipette un échantillon de 20 C. C. (= 1 gr. de sulfate), que l'on titre avec une solution de soude normale. Pour déterminer le chlorure de sodium, on neutralise un deuxième échantillon par addition d'une quantité de soude normale égale à celle employée dans l'essai précédent et l'on titre avec la solution d'argent (et le bichromate de potassium comme indicateur).

[Dans les usines françaises, l'essai du sulfate pour la fabrication est généralement effectué de la manière suivante :

1° *Acide libre.* On pèse 5 gr. de sulfate, on les dissout dans l'eau chaude et on titre l'acide libre avec une solution de carbonate de sodium demi-normale, c'est-à-dire correspondant à 50 gr. H^2SO^4 par litre. (1 C. C. = 0,05 gr. H^2SO^4). La fin du titrage est indiquée par la précipitation du fer. Si l'on a employé 5 gr. de sulfate, chaque C. C. de solution de carbonate employé indique 1 pour 100 d'acide libre.

2° *Sel indécomposé.* La dissolution neutralisée, provenant du dosage précédent, est titrée avec une solution d'argent renfermant 9,225 Ag par litre. (1 C. C. = 0,005 NaCl). Si l'on a opéré les dosages sur 5 gr. de sulfate, il suffira de diviser par 10 le nombre de C. C. de dissolution argentique employés pour obtenir la teneur centésimale en NaCl.] K.

Essai du sulfate pour la vente. — Trois procédés sont en usage dans les fabriques. (D'après *Lunge*, on ne détermine dans plusieurs fabriques de l'ouest de l'Angleterre que l'acide libre et le chlorure de sodium, on compte 0,75 pour 100 pour la silice et l'oxyde de fer et l'on considère le reste comme du sulfate neutre. De cette manière, on ne tient pas compte de la teneur en chaux, qui s'élève à 1 pour 100 dans les sels ignigènes et est encore plus grande dans le sel gemme).

Premier procédé. — Pour déterminer à la fois l'acide libre et l'eau, on calcine 10 gr. de sulfate dans une capsule en porcelaine avec un peu de carbonate d'ammonium et l'on reprend le poids. Dans un nouvel échantillon, non calciné, on détermine l'acide libre (comme précédemment) par titrage avec un alcali

normal. Pour doser le *fer*, on dissout la masse calcinée dans l'eau, on sépare par filtration le résidu insoluble, on le pèse, on le traite par l'acide chlorhydrique et l'on détermine le fer comme d'ordinaire (presque toujours sans tenir compte de l'alumine qui ne se rencontre qu'en petite quantité); le résidu du traitement par l'acide chlorhydrique est compté comme *sable*. Dans la solution aqueuse du sulfate, on dose le *chlore* et le *calcium*, le premier par la méthode volumétrique, le second par précipitation à l'état d'oxalate.

Deuxième procédé. — Pour éviter la calcination, qui peut occasionner des pertes d'acide chlorhydrique, on dessèche à 100° pour *doser l'eau*, on dissout ensuite dans l'eau pour déterminer le *résidu insoluble*, que l'on pèse (sable et oxyde ferrique), et dans des portions différentes de la solution (que l'on a amenée à un volume déterminé) on dose l'acide libre, le chlore, le calcium, le fer, etc.

*Troisième procédé. Méthode de de Koninck*¹. — On dissout 50 gr. de sulfate et on filtre dans un ballon d'un litre; on lave et on calcine le résidu. Sur 500 C.C. du liquide, dont le volume a été complété à un litre, on dose l'*acide libre* avec l'ammoniaque. On verse la solution ammoniacale jusqu'à ce que la liqueur, colorée en rouge par le tournesol, prenne une teinte bleue et que l'oxyde ferrique commence à se précipiter, on ajoute ensuite un peu plus de tournesol, puis de l'acide sulfurique titré, jusqu'à ce que la liqueur reprenne une teinte rougeâtre. — Dans 200 C.C. de la solution additionnée d'eau de chlore ou d'eau de brome on dose l'*aluminium* et le *fer* par précipitation avec l'ammoniaque, dans la *liqueur filtrée* on précipite le *calcium* avec l'oxalate d'ammonium. Souvent on détermine à la fois l'alumine, le fer et le calcium. Dans 100 C.C. on dose le *chlore* ou le *chlorure de sodium* par titrage à l'aide d'une solution d'argent, après avoir neutralisé l'acide libre avec une solution de borax. D'après *de Koninck*, la détermination de l'eau par dessiccation à 100° n'est pas rigoureuse, parce qu'à cette température de l'eau peut encore être retenue et que le bisulfate peut réagir sur le sel marin en dégageant de l'acide chlorhydrique; l'eau est donc déterminée par la méthode indirecte en chauffant jusqu'au point de fusion 2 gr. de sulfate dans un creuset de platine couvert : on chasse ainsi l'eau, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique. On retranche de la perte d'abord l'acide sulfurique libre et l'on compte 0,214 gr. pour 1 gr. de chlorure de sodium décomposé par l'acide sulfurique pendant la calcination, car par la décomposition de $2\text{NaCl} = 117$ parties, il se dégage $2\text{HCl} = 73$ parties d'acide chlorhydrique, qui représentent 98 parties SO^2 (OH)²; la perte s'élève par suite à $98 - 73 = 25$ parties, ce qui donne pour 1 gr. $\text{NaCl} \frac{25}{117} = 0,214$ gr.

IX. ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Généralités. — Au sujet des *matières premières* employées à la fabrication de l'acide chlorhydrique, qui s'obtient jusqu'à présent comme produit secondaire de la fabrication du sulfate, voyez ce qui a été dit pour ce dernier. Dans le cours de la *fabrication*, on essaie l'acide au point de vue de sa concentration et l'on

¹ *Revue universelle*, t. XXXV, p. 366.

contrôle la condensation. La teneur en acide est déterminée dans le produit et l'on y recherche les impuretés.

Fabrication. — Le gaz des cuvettes doit être condensé jusqu'à 1/2 à 1 pour 100 et fournir de l'acide concentré. Le gaz des fours à moufle, ainsi que celui des fours à réverbère ouverts, sont condensés, le premier fréquemment, le second toujours, dans des tours, et par suite ils fournissent généralement un acide faible.

Essai de la concentration de l'acide. — L'acide qui s'écoule des tours, des auges ou des bonbonnes doit, lorsqu'il est destiné au commerce, marquer 19° à 20° B. en été, 21 à 22° en hiver ; l'acide employé pour la fabrication dans l'usine (fabrication du chlorure de chaux) ne marque souvent que 15 à 18° B. On en prélève ordinairement tous les jours quelques échantillons et on les essaie avec l'aréomètre, en tenant compte de la température (Table page 447). Lunge recommande de faire couler l'acide des appareils de condensation dans une éprouvette en verre, dans laquelle se trouve un aréomètre, de telle sorte que l'on puisse, à tout instant et d'une manière continue, vérifier le degré de l'acide.

Contrôle de la condensation. — *Prise d'échantillon du gaz.* — En Angleterre, où la proportion d'acide chlorhydrique non condensé est soumise à un contrôle exact, en vertu de l'*Alkali-Act*, les inspecteurs des fabriques se servent, pour prendre les échantillons, de petites poires en caoutchouc qui permettent de prélever un volume de gaz à peu près constant. Lunge recommande de mesurer exactement le volume du gaz dégagé et d'en faire, à poste fixe, l'analyse sur

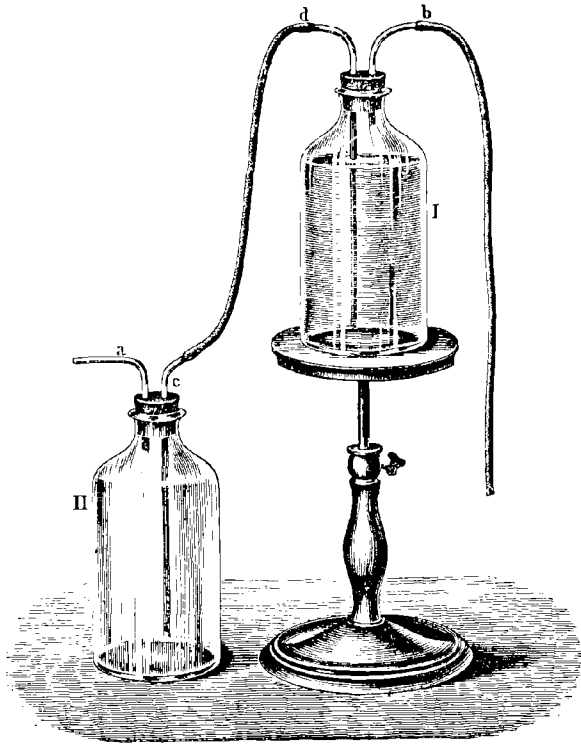


Fig. 117. Appareil de Lunge.

une partie déterminée. Au lieu de la poire en caoutchouc, il se sert de l'appareil représenté par la figure 117. Cet appareil se compose de deux flacons I et II, d'une capacité d'environ 2,5 litres, munis chacun d'un bon bouchon en liège, ou mieux, en caoutchouc, percé de deux trous. Chaque bouchon est traversé par deux tubes recourbés à angle droit, dont l'un se termine immédiatement au-

dessous du bouchon, tandis que l'autre plonge jusqu'au fond du flacon. Les premiers sont désignés par les lettres *a* et *b*, les autres par *c* et *d*. Les tubes *c* et *d* sont réunis par un tube en caoutchouc; un autre tube en caoutchouc relie *a* ou *b* avec l'appareil, à travers lequel on doit aspirer l'air, le gaz ou les vapeurs, par exemple avec un petit flacon de Woulf, qui renferme de l'eau et est en communication avec le tube de sortie des appareils condenseurs. L'un des flacons, le flacon I par exemple, est placé sur un support en bois, ou sur des briques, à une hauteur telle que son fond se trouve plus élevé que le col du flacon II. Si l'on met alors *b* en communication avec la source de gaz et que l'on aspire un instant en *a*, le siphon formé par les tubes *c*, *d* et le tube de caoutchouc s'amorcera et l'air sera aspiré en *b*. Lorsque le contenu du flacon I est écoulé, on enlève le tube de caoutchouc en *b*, on change les flacons de place, de telle sorte que le flacon II occupe la position la plus élevée, et l'on adapte le caoutchouc en *a* sans déranger la communication entre *c* et *d*. Pour amorcer l'appareil, il suffit d'aspirer en *b*, mais ordinairement il reste assez d'eau dans le tube *d*, pour que le siphon s'amorce de lui-même. On détermine une fois pour toutes le volume ou le poids de la quantité d'eau qui s'écoule des flacons, indépendamment de la petite quantité qui reste toujours au fond de ces vases, mais qui doit autant que possible être égale dans les deux; on peut aussi, pour des déterminations plus exactes, coller sur chaque flacon une échelle en papier.

Pour établir la communication de l'appareil absorbeur avec la source de gaz,

on pratique une ouverture d'environ 25 mm. de diamètre dans le tuyau de conduite et, à l'aide d'un bouchon, on y introduit un tube qui pénètre jusqu'au milieu du tuyau et qui est disposé de telle sorte qu'il ne puisse pas s'y déposer d'acide condensé; ce tube de verre est en communication avec l'appareil absorbeur et celui-ci avec l'aspirateur.

Absorption. — On emploie, comme liquide absorbant de l'eau distillée, une solution titrée très étendue de carbonate de sodium ou une quantité mesurée d'une solution titrée d'azotate d'argent. Pour obtenir une absorption aussi parfaite que possible, *Lunge* recommande l'appareil suivant (fig. 118). Le gaz pénètre par le tube *a*, comme d'ordinaire, à peu de distance du fond du flacon, et par suite au-dessous du niveau de l'eau, il s'échappe par le large tube *b*, qui communique en *c* avec l'aspirateur. Le tube

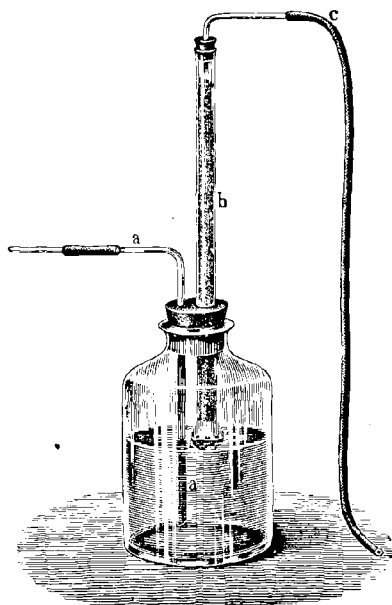


Fig. 118. Appareil à absorption.

une boule dans laquelle on a pratiqué un certain nombre de petits trous, et il est rempli de morceaux de verre. Son extrémité atteint le niveau du liquide; le gaz,

en pénétrant dans les petits trous, entraîne un peu de liquide dans le tube *b*, où le gaz et le liquide se mélangent intimement en passant à travers les morceaux de verre. Le tube *b* doit être assez long, parce que le liquide y est aspiré à

DEGRÉS BAUMÉ	DENSITÉS	100 PARTIES renferment à 0° HCl	100 PARTIES RENFERMENT A 15°			
			HCl	Acide à 20° B.	Acide à 21° B.	Acide à 22° B.
0	1,000	0,0	0,1	0,3	0,3	0,3
1	1,007	1,4	1,5	4,7	4,4	4,2
2	1,014	2,7	2,9	9,0	8,6	8,1
3	1,022	4,2	4,5	14,1	13,5	12,6
4	1,029	5,5	5,8	18,1	17,1	16,2
5	1,036	6,9	7,5	22,8	21,5	20,4
6	1,044	8,4	8,9	27,8	26,2	24,4
7	1,052	9,9	10,4	32,6	30,7	29,1
8	1,060	11,4	12,0	37,6	35,4	33,6
9	1,067	12,7	13,4	41,9	39,5	37,5
10	1,075	14,2	15,0	46,9	44,2	42,0
11	1,083	15,7	16,5	51,6	48,7	46,2
12	1,091	17,2	18,1	56,7	53,4	50,7
13	1,100	18,9	19,9	62,3	58,7	55,7
14	1,108	20,4	21,5	67,3	63,4	60,2
15	1,116	21,9	23,1	72,5	68,1	64,7
16	1,125	23,6	24,8	77,6	73,2	69,4
17	1,134	25,2	26,6	83,3	78,5	74,5
18	1,143	27,0	28,4	88,9	83,0	79,5
19	1,152	28,7	30,2	94,5	89,0	84,6
19,5	1,157	29,7	31,2	97,7	92,0	87,4
20	1,161	30,4	32,0	100,0	94,4	89,6
20,5	1,166	31,4	33,0	103,3	97,3	92,4
21	1,171	32,3	33,9	106,1	100,0	94,9
21,5	1,175	33,0	34,7	108,6	102,4	97,2
22	1,180	34,1	35,7	111,7	105,3	100,0
22,5	1,185	35,1	36,8	115,2	108,6	103,0
23	1,190	36,1	37,9	118,6	111,8	106,1
23,5	1,195	37,1	39,0	122,0	115,0	109,2
24	1,199	38,0	39,8	124,6	117,4	111,4
24,5	1,205	39,1	41,2	130,0	121,3	115,4
25	1,210	40,2	42,4	132,7	123,0	119,0
25,5	1,212	41,7	42,9	134,3	126,6	120,1

une assez grande hauteur. On peut, au lieu de la boule de verre perforée, employer un tube en verre que l'on ferme, à sa partie inférieure, avec un bouchon dans lequel on a pratiqué de petites échancrures latérales.

Les gaz à analyser renferment toujours de l'acide sulfureux (formé par l'action

des vapeurs d'acide sulfurique sur le coke des tours de condensation), *Lunge* recommande, afin de pouvoir employer la méthode de *Mohr* pour le titrage de l'acide chlorhydrique (avec le chromate de potassium comme indicateur), d'oxyder l'acide sulfureux par le caméléon (en évitant autant que possible d'en ajouter un excès), de neutraliser ensuite avec le carbonate de sodium et de titrer comme à l'ordinaire.

Cl. Winkler recommande de mesurer le gaz à l'aide du compteur qu'il a imaginé et de l'absorber avec une solution titrée d'azotate d'argent. On trouve la teneur en acide chlorhydrique en reprenant le titre de la solution d'argent.

Produit. — *Teneur en acide chlorhydrique.* — On la détermine presque toujours avec l'aréomètre, rarement par titrage acidimétrique. Parmi les aréomètres en usage, l'aréomètre anglais de *Twaddle* présente cet avantage, que ses degrés diffèrent entre eux de 0,005 et indiquent dans les limites ordinaires de la concentration presque exactement la teneur centésimale de l'acide en HCl. La table de la page précédente, due à *Kolb*¹, donne la teneur centésimale de l'acide correspondant au poids spécifique.

La table suivante, due à *Kremers*, donne les variations qu'éprouve, selon la température, un volume d'acide chlorhydrique pris à 19°,5.

TEMPÉRATURE	POIDS SPÉCIFIQUE 0,0401 HCl %, 8,9	1,0704 16,6	1,1010 25,5	1,1350 55,8	1,1608 46,6
0°	0,99557	0,99579	0,99221	0,99079	0,98982
19,5°	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,100707	1,00781	1,00877	1,00990	1,01063
60	1,01588	1,01665	1,01794	1,01969	1,02108
80	1,02659	1,02676	1,02791	1,02986	—
100	1,05855	1,05801	1,05867	1,04059	—

Exemple : Un acide à 25,5 pour 100 HCl, qui à la température de 19°,5 a pour densité 1,101 = 13°B, aura pour densité à 100° : $\frac{1,101}{1,05867} = 1,060 = 8°B$.

Impuretés. — L'acide chlorhydrique brut renferme toujours diverses impuretés provenant des matières employées pour la fabrication : acide sulfureux (introduit par l'acide sulfurique ou résultant de la réduction de l'acide sulfurique par le fer ou les substances organiques), acide sulfurique (c'est l'impureté la plus fréquente), chlore (il provient très souvent de l'emploi d'un acide sulfurique nitreux), perchlorure de fer, arsenic (sous forme de protochlorure, provenant de l'acide sulfurique brut ; d'après *Houzeau*, en moyenne 0,1 gr. par kgr.). En outre, par suite de la présence de bromure ou d'iodure de sodium dans le sel marin employé pour la fabrication, il peut renfermer de l'acide bromhydrique ou de

¹ *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 537.

l'acide iodhydrique. La couleur jaunâtre de l'acide chlorhydrique peut provenir de chlorure ferrique, de chlore ou de substances organiques.

En l'absence de chlore et de chlorure ferrique, l'*acide sulfureux* se reconnaît facilement à l'aide de l'hydrogène sulfuré (trouble blanchâtre produit par du soufre mis en liberté); le chlorure stanneux donne un précipité jaune de sulfure stanneux.

On dose l'*acide sulfurique* par précipitation à l'aide du chlorure de baryum, après avoir chassé la plus grande partie de l'acide chlorhydrique par évaporation ou neutralisation. On peut déterminer plus rapidement, mais seulement d'une manière approximative, la teneur en acide sulfurique en comparant le trouble produit par le chlorure de baryum avec celui formé dans un acide dont on connaît la teneur en acide sulfurique.

Le *chlore* se reconnaît avec une solution d'amidon ioduré (exempte d'iodate), le *perchlorure de fer* avec le sulfure d'ammonium, le *brome* et l'*iode* en ajoutant de l'eau de chlore en petite quantité et agitant avec du chloroforme. On reconnaît l'*arsenic* à l'aide de l'appareil de *Marsh*, ou à la coloration noire que prend une lame de cuivre immergée dans l'acide (*Reinsch*), ou bien encore à la formation d'un précipité brun volumineux lorsqu'on ajoute du chlorure stanneux (*Bettendorf*).

Pour reconnaître à la fois l'*acide sulfureux* et l'*acide arsénieux*, on ajoute à l'acide à essayer, une solution d'iode¹. Si celle-ci est décolorée, l'acide renferme de l'acide arsénieux ou de l'acide sulfureux. On mélange alors le liquide avec une solution d'iode, puis on le verse dans un tube à essais, on ajoute quelques morceaux de zinc, on ferme imparfaitement avec un bouchon, auquel est fixé un papier à l'azotate d'argent. En présence de l'arsenic, le papier se colore en noir (hydrogène arsénié). Si l'arsenic est absent, on prend un nouvel échantillon de l'acide pour y rechercher l'acide sulfureux; à cet effet, on précipite d'abord l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum (en excès), on filtre et l'on ajoute de la solution d'iode, jusqu'à coloration; s'il y a de l'acide sulfureux, il se forme un nouveau précipité de sulfate de baryum.

X. SOUDE.

Généralités. — Les trois *matières premières* (sulfate, carbonate de calcium, charbon) sont soumises à un essai ou à un simple examen. — Dans la *fabrication*, on essaie régulièrement la soude brute, les lessives de soude et les charrées. — Les *produits* : sel de soude, soude raffinée, cristaux de soude, sel de soude caustique, soude caustique, bicarbonate, antichlore, etc., sont également soumis régulièrement à l'analyse.

Matières premières. — **Sulfate.** — Il doit être aussi poreux et pulvérulent que possible, ou au moins spongieux, les gros morceaux doivent pouvoir être écrasés facilement avec la pelle. Les morceaux durs indiquent toujours la présence de chlorure de sodium non décomposé, que l'on reconnaît aussi à sa texture gros-

¹ *Hilger, Wagner's Jahresbericht, 1875, p. 465.*

sièrement cristalline et à sa couleur grise dans le sulfate finement granuleux, de couleur blanche ou jaunâtre. Des morceaux blancs (fondus) dans l'intérieur du sulfate, indiquent également la présence du chlorure de sodium, car celui-ci fond plus facilement que le sulfate. — Le sulfate renferme 96 ou tout au plus 97 pour 100 SO^2 (ONa)¹, il ne doit pas contenir plus de 1,5 ou tout au plus 2 pour 100 d'acide libre (calculé en SO^3) et ne doit pas être calciné, au point que le sulfate de fer qui s'y trouve soit transformé en peroxyde de fer rouge (sulfate rouge).

Carbonate de calcium. — On l'emploie sous forme de *Pierre calcaire*, ou de *craye*; il doit être aussi pur que possible, notamment exempt de sable, d'argile et de fer, qui donnent lieu à la formation de silicates alcalins doubles, et occasionnent ainsi des pertes d'alcali. La magnésie est particulièrement nuisible, les substances bitumineuses sont sans influence.

Charbon. — On emploie presque exclusivement la *houille*; on peut employer le lignite lorsqu'il répond aux conditions exigées. Ces conditions sont les suivantes : 1° le charbon doit contenir le moins possible de cendres (moins de 10 pour 100), pour éviter la formation de silicates doubles insolubles (aluminium, calcium), et par suite les pertes d'alcali; 2° une teneur en azote aussi faible que possible, pour empêcher la production de cyanures. Le sulfure de fer n'est pas nuisible, lorsque la teneur totale en soufre ne dépasse pas 1,5 pour 100. Les opinions sont partagées sur la question de savoir s'il vaut mieux employer un charbon gras ou un charbon maigre. On détermine dans un creuset de platine le rendement en coke (voy. page 27).

Fabrication. — Soude brute. — La soude brute se compose essentiellement de 36 à 40 pour 100 de carbonate de sodium et de quantités variables de sulfure de calcium, d'hydroxyde de calcium, de carbonate de calcium (indécomposé ou formé par la décomposition du sulfate de calcium), de chlorure de sodium (provenant du sulfate), de sulfate de sodium, ensuite de cyanure et de sulfocyanure de sodium (provenant de l'azote du charbon), de silicate et d'aluminate de sodium (provenant des cendres du charbon ou de la maçonnerie); elle renferme en outre différents des composés sulfurés du sodium, avec plus ou moins d'oxygène, de l'outremer, et du sulfure double de sodium et de fer, qui communique aux lessives de soude une couleur variant du jaune au vert foncé; ce composé ne se rencontre en quantités notables que dans les produits provenant d'opérations défectueuses.

La soude brute n'est soumise qu'à un essai grossier pour le contrôle du travail de l'ouvrier¹. La difficulté du choix d'un échantillon moyen s'oppose, du reste, à une analyse exacte. Le praticien peut, par un simple examen de l'aspect que présente extérieurement et intérieurement le pain de soude, se rendre un compte suffisamment exact de la qualité du produit. Ainsi, par exemple, une teneur de plus de 0,5 pour 100 en sulfure de sodium (qui ne se rencontre qu'en mauvaise fabrication) se reconnaît à une coloration rougeâtre. — Dans quelques fabriques, on essaie chaque pain de soude; dans beaucoup d'autres, le travail

¹ Pour l'analyse complète des sodés brutes, voyez FRÉSERIUS, *Analyse quantitative*, 4^e édition française, p. 801.

journalier de chaque ouvrier. Dans cet essai, on ne dose pas toujours le sulfure et le sulfate de sodium, ce qui est indispensable pour bien juger de la qualité du produit, mais on détermine seulement le *degré alcalimétrique* (qui est le moins important pour cet essai).

Lorsqu'on veut déterminer les *cyanures*, on procède comme pour l'essai des lessives (voy. plus loin).

Mohr a indiqué un procédé d'analyse de la soude brute, un peu différent de celui qu'on va décrire d'après *Lunge*. Il titre le sulfure alcalin avec une solution normale décime d'iode. Ses recommandations relativement à la conservation, etc. des liqueurs titrées méritent d'être mentionnées. Les liqueurs peuvent être conservées dans de grands ballons ou dans des flacons cylindriques, d'où elles s'écoulent directement dans la burette. La burette est fermée à sa partie supérieure par un bouchon, qui porte un petit tube de verre communiquant à l'aide d'un tube en caoutchouc avec la partie vide du flacon. Il est bon de placer le ballon dans une armoire fermée, ce qui le met à l'abri des chocs et de la chaleur. Les tubes passent à travers des ouvertures pratiquées sur le fond ou sur les côtés de l'armoire. Le flacon est bouché de telle sorte qu'il ne puisse être débouché sans que l'on s'en aperçoive.

Pratique des analyses. — 10 gr. d'un bon échantillon de soude brute sont agités, pendant un quart d'heure, avec de l'eau distillée chauffée entre 38 et 40°, dans un flacon jaugé à 205 C. C. (on compte 5 C. C. pour le volume occupé par la soude). Ce travail s'effectue souvent à l'aide d'une petite machine qui permet d'agiter plusieurs flacons à la fois. Lorsque ce traitement est terminé, on remplit jusqu'au trait de jauge, on laisse déposer, et l'on détermine sur des portions de 40 C. C. (= 1 gr. de soude) la teneur en sulfure soluble, en sulfate, et si l'on veut aussi en carbonate alcalin. Dans ce dernier cas, si l'on doit employer le tournesol comme indicateur, on sursature avec un acide normal, on ajoute ensuite le tournesol (l'hydrogène sulfuré décompose le tournesol) et l'on titre avec l'alcali normal.

Sulfure alcalin soluble. — Le meilleur procédé de détermination du sulfure consiste à titrer avec le caméléon la solution étendue, acidulée par l'acide sulfurique (*Scheurer-Kestner*¹). Il importe peu que les degrés d'oxydation inférieurs du soufre soient oxydés en même temps, car ils ne se forment probablement que par l'action de l'oxygène atmosphérique sur la soude brute, et existent, par conséquent, primitivement à l'état de sulfure alcalin. On emploie également pour cette détermination le titrage avec une solution ammoniacale normale décime de sulfate de zinc. La fin de la réaction se reconnaît à la coloration brun-noir que prend une goutte de la liqueur déposée sur du papier à filtrer, avec une goutte d'une solution alcaline de plomb. Dans les conditions indiquées plus haut, 1/4 C. C. de solution de zinc indique 0,1 pour 100 (exactement 0,0975) Na²S.

On obtient des résultats plus exacts avec la méthode de *Lestelle*², qui est basée sur l'insolubilité du sulfure d'argent, et sur la solubilité de tous les autres

¹ *Répertoire de Chimie appliquée*, 1863, p. 19.

² *Comptes rendus*, t. LV, p. 739.

composés de l'argent dans l'ammoniaque. On prépare une solution normale d'azotate d'argent ammoniacale en dissolvant 27,69 gr. d'argent fin dans l'acide azotique pur, ajoutant 250 C. C. d'ammoniaque et portant le volume à un litre. Chaque centimètre cube de cette liqueur correspond à 10 mg. Na^2S . *Pour faire un essai*, on ajoute de l'ammoniaque à 20 C. C. de la solution de soude brute, et l'on chauffe à l'ébullition, puis on laisse écouler goutte à goutte, d'une burette divisée en dixièmes de C. C., la solution ammoniacale d'argent; il se forme un précipité noir de sulfure d'argent. Lorsqu'on approche du terme de la réaction, on filtre, et l'on additionne la liqueur filtrée d'une nouvelle quantité de solution d'argent, jusqu'à ce qu'après des filtrations répétées, une goutte de la solution d'argent ne produise plus qu'un léger trouble. Lorsque le sulfure est en très petite quantité, il faut employer la liqueur d'argent plus étendue. Le procédé est rapide et exact, et donne, d'après *Frésenius*, des résultats rigoureux, même en présence de sulfites et d'hyposulfites, car la solution d'argent est décomposée par le sulfure de sodium avant que les sulfites et les hyposulfites n'agissent sur elle.

Sulfate de sodium. — On en détermine la teneur rapidement et d'une manière suffisamment exacte, pour le but que l'on se propose, en opérant dans un verre à expériences, portant une marque pour 20 C. C. et une autre pour 30 C. C.; on remplit jusqu'à la première avec la solution de soude, on sursature avec l'acide chlorhydrique pur, on ajoute un peu de solution de chlorure de baryum et l'on remplit avec de l'eau jusqu'à la deuxième marque; un léger trouble peut être négligé. Mais si le précipité est plus considérable, on le compare aux précipités renfermés dans trois tubes à essais fermés, contenant par exemple 1, 2 ou 4 mg. de sulfate de sodium additionné d'acide chlorhydrique et de chlorure de baryum, dans un volume de 30 C. C. On a soin d'agiter préalablement le précipité dans les tubes. Si le trouble formé dans la liqueur essayée est plus fort que celui dans le tube renfermant 0,004 gr., il faut étendre, jusqu'à ce qu'il soit comparable au trouble de l'un des tubes, et mesurer le volume auquel il a fallu étendre. Plusieurs fabriques se servent du procédé de *Wildenstein* (p. 397).

[L'essai de la soude brute se fait, dans une grande usine française, de la manière suivante : On introduit dans un flacon 50 gr. de soude finement pulvérisée et tamisée avec 500 C. C. d'eau; les flacons bouchés sont disposés dans un cadre en bois mobile autour d'un axe horizontal, que l'on fait tourner pendant une heure pour la dissolution des matières solubles.

On prélève 50 C. C. (= 5 gr. soude brute) de la liqueur filtrée et on détermine le *titre alcalimétrique* et le *titre caustique* (ce dernier, après précipitation du carbonate avec BaCl^2).

50 C. C. sont employés au dosage du *sulfure* (et des oxydes inférieurs du soufre), qui s'effectue de la manière suivante : On oxyde le sulfure, le sulfite et l'hyposulfite avec une solution de chlorure de soude dite à 42°, contenant 8,4 volumes de chlore. La réaction est exprimée par l'équation : $\text{Na}^2\text{S} + 8\text{Cl} + 4\text{H}^2\text{O} = \text{Na}^2\text{SO}^4 + 8\text{HCl}$, c'est-à-dire que 283,68 gr. de chlore oxydent 78 gr. de sulfure de sodium. On titre dans la dissolution de soude avec la solution de chlorure renfermée dans une burette alcalimétrique, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide ne fournisse plus de coloration brune avec une goutte d'une solution alcaline de plomb déposée sur une soucoupe en porcelaine. Le résultat est

exprimé en degrés de la solution de chlorure employée (1 degré = $\frac{1}{2}$ C. C.).

La valeur en sulfure du degré se calcule de la manière suivante : Un chlorure alcalin dit à 42° chlore = 8,4 vol. renferme 8,4 C. C. de chlore pour 1 C. C. de chlorure, soit en poids $0,00317 \times 8,4 = 0,026628$ gr. de chlore. $\frac{1}{2}$ C. C. ou 1 degré renferme donc $0,015314$ gr. Cl, qui correspondent à $\frac{78 \times 0,015314}{285,68} = 0,00566$ Na²S.

Les 350 C. C. restant de la dissolution primitive sont évaporés à siccité et calcinés dans une capsule en fer. On pèse 5 gr. du sel ainsi obtenu et on en prend le titre alcalimétrique. Cet essai est dit *essai à la casserole.*] K.

Lessive de soude brute. — La lessive de soude, ou plutôt le résidu fourni par son évaporation, renferme (moyenne de plusieurs analyses) environ 66 à 71 pour 100 de carbonate de sodium, 14 à 25 pour 100 de soude caustique, 2 à 4 pour 100 de chlorure de sodium, 0,2 à 0,5 pour 100 de sulfure de sodium, 0,1 à 2,2 pour 100 de sulfite de sodium, jusqu'à 0,3 pour 100 d'hyposulfite de sodium, 8 pour 100 de sulfate, environ 1 pour 100 d'aluminate, autant de silicate, des quantités variables de cyanure, ferrocyanure, sulfocyanure, fluorure et phosphate de sodium, du sulfure de fer dissous et des substances insolubles dans les acides.

Lunge recommande de déterminer journellement la teneur des lessives en alcali, en sulfure, sulfate, chlorure et cyanure de sodium. Le chlorure trouvé provient naturellement du sulfate; une teneur trop élevée en sulfure de sodium est occasionnée dans les *pains rouges* par une trop haute température des eaux employées au lessivage ou par un lessivage trop lent; des quantités anormales de sulfate, proviennent de pains de mauvaise qualité (*pains brûlés et pains jeunes*); une teneur trop élevée en soude caustique a pour cause l'emploi d'une trop grande quantité de charbon dans le mélange, ou une trop haute température des eaux de lessivage.

Marche de l'analyse. — *Lunge* recommande la méthode suivante :

Alcali total, chlorure et sulfate de sodium. — On prélève, à l'aide d'une pipette de 1 C. C. divisée en centièmes, un échantillon de la lessive, à la température qu'elle possède au sortir du lessivage, on étend à 10 C. C., on ajoute un excès d'acide sulfurique normal, et l'on porte à l'ébullition, jusqu'à ce que l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré soient chassés, on ajoute ensuite de la teinture de tournesol, et l'on reprend le titre avec une solution de soude normale. On obtient ainsi la *teneur totale en alcali*, y compris la soude caustique et le sulfure de sodium. On étend ensuite un deuxième C. C., on ajoute un peu de solution d'amidon, on titre avec une solution normale décime d'iode, usqu'à coloration bleue, ce qui donne le *sulfure de sodium*; les petites quantités de sulfite et d'hyposulfite renfermées dans les liqueurs sont comptées comme sulfure de sodium. Le nombre de C. C. de solution d'iode employés est divisé par dix, et retranché du nombre de C. C. trouvé pour l'acide normal; on obtient de cette façon la quantité d'alcali correspondant à l'*hydroxyde de sodium* et au *carbonate*; on la calcule en carbonate de sodium, parce que les deux éléments de cette combinaison existent dans la soude brute.

Pour la détermination du *chlorure de sodium*, on prélève de nouveau 1 C. C. de lessive, on ajoute exactement autant d'acide sulfurique normal qu'il en a

fallu dans le premier essai pour la neutralisation de la lessive, on porte à l'ébullition jusqu'à élimination complète de l'hydrogène sulfuré, on verse le liquide sur un petit filtre, pour séparer le soufre précipité, on lave une fois, et l'on titre avec le nitrate d'argent.

Pour la détermination du *sulfate*, il vaut mieux employer 2 C. C. On effectue le dosage par le procédé de *Wildenstein*⁴ ou par pesée. Le dosage pondéral peut être exécuté en 20 minutes, lorsque la proportion de sulfate est très minime (correspondant à 0,060 gr. de sulfate de baryum tout au plus); il faut avoir la précaution de précipiter à l'ébullition, de filtrer immédiatement à l'aide d'un appareil à aspiration, de laver à l'ébullition, d'abandonner pendant quelques minutes le filtre avec l'entonnoir dans un endroit chaud, jusqu'à ce qu'on puisse facilement l'en retirer pour l'introduire dans un creuset de platine incliné, on pousse la flamme de l'ouverture du creuset peu à peu vers le fond dans lequel se trouve le filtre et l'on chauffe jusqu'à ce que ce dernier soit bien incinéré et porté au rouge. On laisse refroidir sur une pierre et la pesée termine l'opération. Les trois déterminations précédentes : alcalinité, soufre et chlorure de sodium, peuvent être effectuées en même temps que la précipitation, le lavage, la dessiccation et la calcination du sulfate de baryum. Le creuset de platine est taré de préférence avec une tare en cuivre ou en plomb, que l'on corrige de temps en temps pour tenir compte de l'usure du platine.

Calcul des analyses (l'exemple correspond aux résultats moyens obtenus dans la fabrication). — Supposons que l'on ait trouvé que 1 C. C. de lessive exige : 1° 6,1 C. C. d'acide sulfurique normal ; 2° 1,5 C. C. de solution normale décime d'iode ; 3° 1,8 C. C. de solution normale décime d'argent, et que 2 C. C. fournissent 0,045 gr. de sulfate de baryum. On retranche d'abord du nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique normal 6,1 le nombre 0,15 correspondant à la solution d'iode; il reste alors 5,95 C. C. d'acide normal pour le carbonate (+ l'hydroxyde) de sodium. On a, par suite : 1° $5,95 \times 0,055 = 0,3053$ gr. de carbonate de sodium, 2° $1,5 \times 0,0071 = 0,0106$ gr. de sulfure de sodium, 3° $1,8 \times 0,00585 = 0,0105$ gr. de chlorure de sodium, 4° $0,0225 \times 0,609 = 0,0137$ gr. de sulfate de sodium. Le sulfure de sodium (n° 2) est immédiatement calculé en sulfate, parce que dans le traitement ultérieur des liqueurs, il sera en grande partie transformé en sulfate. Le sulfate de baryum (n° 4), provenant de 2 C. C., est divisé par 2 et multiplié par 0,609 pour sa transformation en sulfate de sodium. Les nombres ainsi obtenus expriment, par conséquent, combien la soude, qui peut être retirée de un centimètre cube de lessive, contiendra de fractions de grammes en carbonate, chlorure et sulfate, et si l'on additionne tous ces nombres pour connaître la quantité totale des substances solides ($0,3053 + 0,0106 + 0,0195 + 0,0137 = 0,3401$), on pourra calculer la teneur centésimale de cette soude : 89,8 pour 100 de carbonate de sodium, 3,1 pour 100 de chlorure de sodium, 3,1 pour 100 de sulfate de sodium provenant du sulfure, 4,0 pour 100 de sulfate de sodium tout formé dans la lessive.

Le calcul n'est pas absolument exact, parce que la soude calcinée (non raffinée) renferme toujours 1 à 1,5 pour 100 de composés insolubles, mais comme,

⁴ Voyez page 397.

par une bonne carbonatation des liqueurs, une partie au moins de sulfure, se transformera non pas en sulfate, comme on l'a admis précédemment, mais en carbonate, l'erreur précédente sera annulée, au point que l'on pourra considérer comme certaines les données fournies par ces analyses sur la qualité de la soude.

Hydroxyde de sodium. — Si l'on doit aussi déterminer à part la teneur en hydroxyde de sodium, on étend 2 C. C. de la lessive avec de l'eau chaude dans un ballon de 100 C. C., on ajoute du chlorure de baryum en excès, on étend jusqu'au trait de jauge, on laisse reposer pendant quelques instants jusqu'à ce que le précipité se soit déposé, ce qui se fait rapidement dans la liqueur chaude, on filtre la solution à travers un filtre sec dans un ballon de 50 C. C. et l'on titre la liqueur avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique normal, qui n'indiquera plus maintenant que l'hydroxyde de sodium.

Cyanure de sodium. — Pour déterminer le cyanure de sodium, *Hurter*¹ propose, lorsque les lessives n'en renferment pas plus de 2 gr. par litre, le procédé suivant, dont l'exactitude a été reconnue par *Weldon*. On oxyde 100 C. C. de lessive avec une solution de chlorure de chaux, afin de transformer tous les sulfites en sulfates et le ferrocyanure en ferricyanure. La lessive contient toujours assez de fer pour que tout le cyanure de sodium soit converti en ferrocyanure. Mais pour plus de sécurité, on peut faire bouillir la lessive avec un peu de sulfate ferreux; il se précipite alors de l'hydrate ferreux qui transforme la totalité du cyanure de sodium en ferrocyanure. On acidifie la liqueur oxydée, on fait bouillir pour chasser tout le chlore ou bien on ajoute de l'hyposulfite de sodium. On verse ensuite, à l'aide d'une burette, une solution $\frac{1}{30}$ normale de cuivre (renfermant 3,17 gr. Cu par litre), et l'on essaie de temps en temps si la liqueur fournit encore un précipité bleu avec une solution de sulfate de protoxyde de fer (1 : 100), dont on a déposé des gouttes sur une soucoupe en porcelaine. Dès que tout le ferricyanure a été précipité par le sel de cuivre (à l'état de précipité jaune), les gouttes d'essai ne donnent plus, après addition d'une nouvelle quantité de cuivre, de coloration bleue avec le sulfate ferreux, mais une coloration rouge, par suite de la réduction du ferricyanure de cuivre en ferrocyanure, d'après l'équation : $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cy}^{\text{II}} + 2\text{HCl} + 2\text{FeCl}^{\text{II}} = \text{Cu}^{\text{I}}\text{H}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cy}^{\text{II}} + \text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}^{\text{I}}$. Chaque centimètre cube de solution de cuivre indique 0,01015 gr. $\text{Na}^{\text{I}}\text{FeCy}^{\text{I}}$.

Le procédé suivant, recommandé par *Lunge*, est plus exact mais aussi plus long. Au moyen d'un courant d'acide carbonique, on précipite le fer combiné au sulfure de sodium, on filtre, on évapore à siccité, on calcine fortement et l'on dose le fer dans le résidu.

Sulfocyanure de sodium. — *Hurter* en détermine approximativement la proportion en acidulant la liqueur, ajoutant du chlorure de zinc pour précipiter le ferrocyanure, filtrant et comparant la coloration déterminée par le chlorure de fer avec celle d'une solution dont on connaît la teneur en sulfocyanure de sodium.

[Les essais que l'on effectue ordinairement, dans les usines françaises, sur les lessives de soude, consistent à déterminer le degré *Baumé*, l'alcali ($\text{Na}^{\text{I}}\text{CO}^{\text{I}} + \text{Na}^{\text{I}}\text{O}$), le caustique et le sulfure. Ces déterminations, qui se font habituellement

¹ *Chemical News*, t. XXXIX, p. 25

sur 10 C. C., sont encore effectuées sur les eaux-mères et les liqueurs des chaudières de la fabrication des cristaux. Le titre caustique de ces dernières ne doit pas dépasser un degré.] K.

Mars ou charrées de soude. — *Lunge* a trouvé dans un marc de soude qui n'avait pas encore été exposé à l'air et qui provenait de la fabrique de South Shields : 3,95 pour 100 de carbonate de sodium (la soude totale n'est pas exclusivement combinée à l'acide carbonique, mais a été calculée en carbonate), 59,42 pour 100 de sulfure de calcium, 9,25 pour 100 d'hydroxyde de calcium, 22,64 pour 100 de carbonate de calcium, 5,19 pour 100 de silicate de calcium, des traces de sulfate de calcium et de silicate de magnésium, 3,07 pour 100 de sulfure de fer, 0,76 pour 100 d'alumine, 2,36 pour 100 de charbon ou de coke, 15,72 pour 100 de sable (ce dernier dosage est exceptionnellement fort). Pour des analyses de charrées, voyez *R. Wagner* et *L. Gautier*, Nouveau Traité de chimie industrielle, 2^e édition française, t. I, p. 412. Généralement on n'essaie les charrées qu'au point de vue de leur teneur en sels de sodium solubles. La proportion de ces sels ne doit pas, lorsqu'on emploie de la craie, dépasser 0,1 à 0,2 pour 100; par suite d'un mauvais travail, elle peut atteindre 1 pour 100 et au delà; elle est généralement plus élevée lorsqu'on fait usage de pierres calcaires que lorsqu'on emploie de la craie.

Analyse. — *Carbonate et hydroxyde alcalins.* — Pour déterminer la teneur en hydroxyde et carbonate alcalins, on prend un bon échantillon moyen de 50 gr., que l'on introduit dans un flacon d'un litre avec 750 gr. environ d'eau chauffée à 37 ou 40°, on agite pendant une demi-heure, on remplit jusqu'au trait de jauge et on laisse déposer. On prélève 100 C. C. du liquide filtré (5 gr. de marc), on ajoute un peu de carbonate d'ammonium pour précipiter les sels de calcium, on évapore à siccité dans une capsule de porcelaine, on calcine légèrement pour chasser les sels ammoniacaux, on fait digérer avec de l'eau, on filtre et l'on fait un essai alcalimétrique.

Détermination de l'alcali insoluble (qui se trouve probablement à l'état de silicate double). — On chauffe dans une capsule en porcelaine un échantillon de marc avec de l'acide sulfurique à 50° B., jusqu'à ce que la masse soit complètement désagrégée et réduite en une bouillie épaisse, que l'on évapore à siccité au bain-marie. On chauffe jusqu'à ce que l'acide sulfurique libre soit complètement chassé, on ajoute de l'eau chaude, on détache le contenu de la capsule à l'aide d'une spatule en bois et on l'introduit dans une éprouvette en verre de 250 C. C. de capacité. On ajoute ensuite une petite quantité de lait de chaux (préparé avec de l'hydrate de chaux ordinaire, mais en rejetant la première eau qui est alcaline), afin de neutraliser complètement l'excès d'acide libre et précipiter la magnésie; on remplit jusqu'au trait de jauge, on laisse déposer, on prélève 50 C. C. de la liqueur claire, qui ne renferme plus que des sels alcalins à l'état de sulfates, on ajoute 10 C. C. d'eau de baryte saturée, on filtre à travers un filtre sec, on prélève 50 C. C. du liquide filtré, on fait passer un courant d'acide carbonique pour précipiter la baryte, on porte à l'ébullition, on filtre et on titre la liqueur filtrée, qui renferme maintenant tout l'alcali à l'état de carbonate. Si l'on ne tient pas compte du volume occupé par le marc dans le flacon de 250 C. C., 1 C. C. d'acide chlorhydrique normal indiquera

1 pour 100 Na²O, si l'on opère sur 18,60 gr. de charrée. Les essais de *Rennoldson* ont montré qu'il ne faut employer que 17,71 gr. de marc, lorsqu'on veut tenir compte du volume occupé par ce dernier.

Eaux mères. — *Mohr*¹ procède de la manière suivante :

Les eaux mères provenaient d'un traitement de deux mois et avaient un poids spécifique de 1,468. On prit 10 C. C. d'eau mère et l'on étendit à 500 C. C.; on opéra, pour chaque dosage, sur un volume de 50 C. C.

1° *Sulfure de sodium.* — 50 C. C. (= 1 C. C. d'eau mère naturelle), étendus avec de l'eau bouillie, puis saturés avec de l'acide acétique et traités par la solution normale décime d'iode, en employèrent 1,89 C. C. En retranchant 0,914 C. C. trouvés en 5° pour l'hyposulfite de sodium, il reste 0,976 C. C. de solution normale décime d'iode = 0,0038064 gr. de sulfure de sodium dans 1 C. C. ou 5,8064 gr. dans un litre.

2° *Hydroxyde de sodium.* — 50 C. C. de liqueur étendue, traités par l'acide normal, en ont exigé 13,8 C. C. Il faut en retrancher 0,976 C. C., parce que le sulfure de sodium agit comme un alcali et que 0,976 C. C. de solution normale décime d'iode = 0,0976 C. C. de solution normale. Il reste donc 13,702 C. C. d'acide chlorhydrique normal pour mesure de l'hydroxyde de sodium. Calculant celui-ci à l'état d'hydroxyde, ces 13,702 C. C. correspondront à 0,54808 ou 548,08 gr. d'hydroxyde de sodium par litre.

3° *Hyposulfite de sodium.* — 50 C. C. précipités avec le sulfate de zinc, filtrés et traités par la solution normale décime d'iode, ont exigé 0,914 C. C. 1 C. C. de solution normale décime d'iode correspond à 0,0158 gr. d'hyposulfite de sodium anhydre, dont les 0,914 C. C. trouvés précédemment équivalent à 0,0144412 gr. d'hyposulfite de sodium ou à 14,4412 gr. de ce sel par litre.

4° *Sulfure de fer.* — 10 C. C. de la lessive primitive furent fondus avec de l'azotate de sodium et dissous dans l'eau; on neutralisa une partie de la soude caustique avec de l'acide chlorhydrique, qui précipita tout le peroxyde de fer. On sépara cet oxyde par filtration, on le fit redissoudre dans l'acide chlorhydrique et, après réduction par le zinc, on fitra avec le caméléon : on employa 1,6 C. C. de caméléon, dont 40 C. C. correspondaient à 1 gr. de sel double de fer. Il en résulte que 1,6 C. C. de caméléon = $\frac{1,6}{40} = 0,04$ gr. de sel de fer = 0,0057 gr. de fer métallique = 0,00896 de sulfure de fer dans 10 C. C. d'eau mère, soit 0,896 gr. par litre.

5° *Carbonate, sulfate et chlorure de sodium.* — La lessive fortement étendue d'eau se troubla à peine avec le chlorure de baryum; elle ne renfermait donc que des traces de carbonate et de sulfate que l'on pourrait, du reste, doser, ainsi que le chlorure de sodium, d'après les méthodes connues.

Produit. Généralités. — On rencontre, dans le commerce, trois variétés de soude différentes. Ce sont (par rang de qualité) : 1° le *sel de soude calciné*; 2° le *sel de soude raffiné*; 3° les *cristaux de soude*, auxquels il faut ajouter le *sel de soude caustique* (soude de Cassel), comme terme de transition entre la soude carbonatée et la soude caustique. Le sel calciné et le sel raffiné sont généralement broyés, le

¹ *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2° édit. française, p. 489.

	SOUDES carbonatées et raffinées des usines françaises, d'après <i>Tissandier</i>				SELS DE SOUDE caustiques de fabrication française, d'après <i>Tissandier</i>				SEL de Marrakech d'après <i>Unger</i>	LIVERPOOL		SEL raffiné	SEL VERRIER d'après <i>Bolley</i>	SEL de la fabrique de Grisham 1879	
										Sel de soude pour savonnerie <i>Maspall et Danzon</i>	Sel raffiné pour verrerie				
Carbonate de sodium.	76,67	87,01	92,54	95,59	98,90	82,47	88,09	84,54	81,67	62,15	77,08	78,55	98,90	80,64	98,20
Hydroxyde	—	—	—	—	—	2,11	6,25	7,12	10,25	17,90	4,88	4,15	—	—	—
Sulfure	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,65?	—	—	0,55?	—
Sulfite	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,35	—	—	—	—	0,101
Sulfate	8,51	5,25	2,15	1,50	0,35	8,80	1,62	2,15	2,50	8,66	5,11	1,70	0,55	0,65	0,69
Chlorure	—	12,48	6,41	5,98	2,11	0,99	4,52	2,43	3,50	3,41	7,15	5,62	0,99	7,66	0,10
Silicate	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,56	2,40	0,25	—	—	—
Aluminate	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,11	—	—	—	—	—
Carbonate de calcium.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,32	0,35	—	0,07	—
Oxyde ferrique.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,52	0,27?	—	—	—
Insoluble	0,12	0,22	0,08	—	0,06	0,12	0,11	0,21	0,09	0,62	0,66	0,48	0,06	1,29	0,41
Eau	2,22	5,11	4,15	1,00	0,40	2,10	1,50	2,48	1,58	5,96	1,06	8,65	0,40	8,45	0,67

¹ Peut-être hyposulfite.

sel caustique est à l'état granulé. Le tableau de la page précédente donne la composition des différentes variétés de soude.

La même industrie fournit encore les produits suivants : *bicarbonate de sodium* (carbonate monosodique), *soude caustique blanche*, *soude caustique jaune* et *antichlore* (hyposulfite de sodium), qui seront traités dans ce chapitre.

Désignation de la valeur. — La teneur de ces produits en alcali, le degré, le titre alcalimétrique, sont exprimés en Allemagne par la richesse centésimale en carbonate de sodium, en Angleterre par la richesse centésimale en oxyde de sodium (Na_2O) (*available soda*), tandis qu'en France les degrés (d'après *Descroizilles*) indiquent combien de parties d'acide sulfurique pur $[\text{SO}_2(\text{OH})_2]$ sont neutralisées par 100 parties de soude.

La méthode *allemande*, qui est du reste la plus rationnelle, présente cet inconvénient que les degrés ne peuvent pas être rapportés directement à l'alcali caustique. Toutefois, il est d'usage de le faire et d'indiquer, par exemple, pour la soude caustique, le nombre de degrés qu'elle titrerait, si le sodium était combiné à l'acide carbonique.

Les degrés *anglais*, nommés en France degrés de *Gay-Lussac*, quoiqu'ils n'y soient pas en usage, indiquent la totalité de l'alcali saturé par les acides et, par suite aussi, l'alcali existant sous forme de silicate, d'aluminate, etc. ; il est vrai que, dans bien des cas, par exemple dans la fabrication des savons, ces composés agissent de la même manière que le carbonate. (Voyez page 482, Appendice, Titrage des sodes et des potasses.)

Cette manière d'exprimer la valeur d'une soude, en Angleterre, est du reste un peu plus compliquée qu'on ne serait porté à le croire au premier abord ; *Lunge* fait à ce sujet les remarques suivantes :

Dans les fabriques, on a admis comme équivalent de l'oxyde de sodium non pas 51, qui est sa valeur réelle, mais 52, et l'on établit les liqueurs titrées d'après cette donnée. On obtient ainsi une teneur centésimale trop élevée, qui ne correspond pas à la teneur réelle en oxyde de sodium. De plus, il existe encore une différence entre les usages commerciaux des fabriques de la Tyne et ceux des fabriques du Lancashire (Liverpool).

Dans les fabriques de la *Tyne*, on prend pour base l'équivalent du carbonate de sodium, que l'on admet égal à 54, tandis qu'il est réellement 53 ; on établit les liqueurs d'épreuve de telle sorte que 1 litre sature 54 gr. de carbonate de sodium. Le carbonate de sodium chimiquement pur titrera, d'après cette méthode, $\frac{52}{54} = 59,26$ degrés, au lieu de 58,49 pour 100 ; ce titre sera par conséquent trop fort de 0,77 pour 100. Tous les degrés anglais sont donc de 1,316 pour 100 trop forts. Une soude à 50 degrés titrera donc $50 + (50 \times 0,0136) = 50,68$ degrés anglais, tels qu'ils sont calculés sur les rives de la Tyne et en usage parmi les meilleurs essayeurs du commerce de toute l'Angleterre. Mais à *Liverpool* l'usage admis ne repose pas même sur une erreur d'équivalent, mais constitue une véritable supercherie pour le consommateur. On y raisonne de la manière suivante : Puisque l'ancien équivalent du carbonate de sodium est plus fort de $\frac{1}{54}$ que le nouveau, il suffira d'ajouter $\frac{1}{54}$ au nombre exprimant la richesse centésimale d'après l'équivalent réel, pour obtenir le degré commercial ; nous donnerons par conséquent le titre 54 à une soude renfermant 53 pour 100 d'oxyde sodique. Quelques chimistes du Lancashire vont encore plus loin et disent : Comme l'ancien équivalent de la soude est plus fort de $\frac{1}{54}$ que le nouveau, nous ajouterons $\frac{1}{54}$ pour 100 au degré réel pour obtenir le degré commercial. De cette manière, 50 pour 100 d'oxyde sodique sont indiqués par $(50 \times \frac{1}{54}) + 50 = 51,6$ degrés !

Les fabriques les plus renommées de l'Angleterre : Tennant, Allhusen et Jarrow, livrent aujourd'hui leur soude au degré réel ; les fabriques de Liverpool, même les plus considérables, ont maintenu l'ancien usage.

Avec les degrés français (*Descroizilles*), 100 parties de carbonate de sodium pur correspondent à 92°,45, car les poids moléculaires du carbonate de sodium et de l'acide sulfurique [$\text{SO}_2(\text{OH}^2)$] sont entre eux comme 53 : 49.

La proposition faite par *Frésenius*, de désigner la valeur de la soude par une fraction, dont le numérateur exprimerait le degré alcalimétrique et le dénominateur la teneur en humidité, n'a pas été acceptée.

Lunge a donné, pour la conversion des degrés commerciaux entre eux, une table dressée par *Pattinson* (page 461) et complétée par lui-même.

Sel de soude (soude calcinée). — Un sel de soude calciné, de bonne qualité, doit être blanc, sans coloration jaune ou rougeâtre. Toutefois, un sel de soude jaunâtre peut, notamment, lorsqu'il renferme des quantités notables de sels ferriques, dont la couleur disparaît dans le sel, être mieux calciné qu'un sel tout à fait blanc; la coloration jaune n'apparaît que lorsque les sels ferriques ont été transformés en oxyde par une forte calcination; souvent le sel présente une coloration bleuâtre causée par la présence de manganate de sodium ou d'outremer. Une nuance grisâtre indique une mauvaise carbonatation et une mauvaise calcination; dans ce cas, le sel renfermera généralement beaucoup d'hydroxyde de sodium et de composés sulfurés non oxygénés. Une soude de bonne qualité ne doit, après le broyage, présenter que des points noirs ou rouges.

La teneur en *hydroxyde de sodium* ne doit pas dépasser 2 pour 100; lorsque le sel est destiné à la fabrication des cristaux de soude, on exige souvent un maximum de 1 pour 100. — Dans un sel convenablement calciné et carbonaté, on ne doit pas pouvoir déceler de *sulfure de sodium* (avec le papier de plomb ou mieux avec une solution alcaline de plomb). Une solution de 1 gr., par exemple, additionnée d'un peu de solution d'amidon, doit être bleuie par les premières gouttes de solution d'iode. Les *oxydes inférieurs du soufre* se retrouvent toujours, en petite quantité, dans le sel de soude, mais on ne peut reconnaître leur présence que lorsqu'on opère sur des quantités plus considérables, 50 gr. par exemple. Le sel calciné ne doit pas renfermer plus de 0,1 pour 100 de *composés sulfurés oxydables*; dans la plupart des cas 0,2 ou 0,3 pour 100 sont sans influence nuisible. Le *sulfite de sodium* se rencontre presque toujours, quoiqu'en proportion souvent très minime. Un sel calciné de bonne qualité ne doit pas renfermer plus de 1,5 pour 100 de *substances insolubles*; celles-ci consistent généralement en carbonate de calcium, petites quantités d'alumine et de silice, très faibles proportions de fer, excepté dans des variétés jaune rougeâtre, d'un très vilain aspect.

L'*humidité*, dans un sel de soude récemment fabriqué, ne doit pas s'élever au-dessus de 0,25 à 0,5 pour 100; lorsque l'embarillage a été soigné, elle ne doit pas atteindre, au bout d'un certain temps, beaucoup plus de 1 pour 100. Un sel de soude qui renferme 2 pour 100 d'eau présente déjà un aspect grumeleux et une vilaine coloration. Le *chlorure* et le *sulfate de sodium* se rencontrent toujours dans les sels de soude, mais n'exercent pas d'influence nuisible (du moins lorsqu'ils s'y trouvent dans les proportions ordinaires et qu'ils n'ont pas été ajoutés frauduleusement, dans le but d'abaisser le titre); on ne les détermine, par conséquent, qu'exceptionnellement et dans des cas particuliers.

Lunge recommande néanmoins aux fabricants de faire, une fois par semaine, une analyse complète de la soude produite, afin de pouvoir suivre les variations

DEGRÉS Gay-Lussac (titre pondéral)	DEGRÉS allemands	DEGRÉS anglais	DEGRÉS Descroizilles (titre alcali- métrique)	DEGRÉS Gay-Lussac (titre pondéral)	DEGRÉS allemands	DEGRÉS anglais	DEGRÉS Descroizilles (titre alcali- métrique)
Na ² O	CO (ONa) ²	Na ² O	SO ² (OH) ²	Na ² O	CO (ONa) ²	Na ² O	SO ² (OH) ²
0,5	0,85	0,51	0,79	21,5	36,76	21,78	33,98
1	1,71	1,01	1,58	22	37,62	22,29	34,77
1,5	2,56	1,52	2,37	22,5	38,47	22,80	35,56
2	3,42	2,03	3,16	23	39,33	23,30	36,35
2,5	4,27	2,54	3,95	23,5	40,18	23,81	37,14
3	5,13	3,04	4,74	24	41,04	24,31	37,93
3,5	5,98	3,55	5,53	24,5	41,89	24,82	38,72
4	6,84	4,05	6,32	25	42,75	25,32	39,51
4,5	7,69	4,56	7,11	25,5	43,60	25,83	40,30
5	8,55	5,06	7,90	26	44,46	26,34	41,09
5,5	9,40	5,57	8,69	26,5	45,31	26,85	41,88
6	10,26	6,08	9,48	27	46,17	27,35	42,67
6,5	11,11	6,59	10,27	27,5	47,02	27,86	43,46
7	11,97	7,09	11,06	28	47,88	28,36	44,25
7,5	12,82	7,60	11,85	28,5	48,73	28,87	45,04
8	13,68	8,10	12,64	29	49,59	29,38	45,83
8,5	14,53	8,61	13,43	29,5	50,44	29,89	46,62
9	15,39	9,12	14,22	30	51,29	30,39	47,42
9,5	16,24	9,63	15,01	30,5	52,14	30,90	48,21
10	17,10	10,13	15,81	31	53,00	31,41	49,00
10,5	17,95	10,64	16,60	31,5	53,85	31,91	49,79
11	18,81	11,14	17,39	32	54,71	32,42	50,58
11,5	19,66	11,65	18,18	32,5	55,56	32,92	51,37
12	20,52	12,17	18,97	33	56,42	33,43	52,16
12,5	21,37	12,68	19,76	33,5	57,27	33,94	52,95
13	22,23	13,17	20,55	34	58,13	34,44	53,74
13,5	23,08	13,68	21,34	34,5	58,98	34,95	54,53
14	23,94	14,18	22,13	35	59,84	35,46	54,32
14,5	24,79	14,69	22,92	35,5	60,69	35,96	56,11
15	25,65	15,19	23,71	36	61,55	36,47	56,90
15,5	26,50	15,70	24,50	36,5	62,40	36,98	57,69
16	27,36	16,21	25,29	37	63,26	37,48	58,48
16,5	28,21	16,73	26,08	37,5	64,11	37,99	59,27
17	29,07	17,22	26,87	38	64,97	38,50	60,06
17,5	29,92	17,73	27,66	38,5	65,82	39,00	60,85
18	30,78	18,23	28,45	39	66,68	39,51	61,64
18,5	31,63	18,74	29,24	39,5	67,53	40,02	62,43
19	32,49	19,25	30,03	40	68,39	40,52	63,22
19,5	33,34	19,76	30,82	40,5	69,24	41,03	64,01
20	34,20	20,26	31,61	41	70,10	41,54	64,80
20,5	35,05	20,77	32,40	41,5	70,95	42,04	65,60
21	35,91	21,27	33,19	42	71,81	42,55	66,39

DEGRÉS Gay-Lussac (titre pondéral)	DEGRÉS allemands	DEGRÉS anglais	DEGRÉS Descroizilles (titre alcali- métrique)	DEGRÉS Gay-Lussac (titre pondéral)	DEGRÉS allemands	DEGRÉS anglais	DEGRÉS Descroizilles (titre alcali- métrique)
Na ² O	CO (ONa) ²	Na ² O	SO ² (OH) ²	Na ² O	CO (ONa) ²	Na ² O	SO ² (OH) ²
42,5	72,66	43,06	67,18	52	88,90	52,68	82,19
43	73,52	43,57	67,97	52,5	89,76	53,19	82,98
43,5	74,37	44,07	68,76	53	90,61	53,70	83,77
44	75,23	44,58	69,55	53,5	91,47	54,20	84,56
44,5	76,08	45,08	70,34	54	92,32	54,71	85,35
45	76,94	45,59	71,13	54,5	93,18	55,22	86,14
45,5	77,80	46,10	71,92	55	94,03	55,72	86,93
46	78,66	46,60	72,71	55,5	94,89	56,23	87,72
46,5	79,51	47,11	73,50	56	95,74	56,74	88,52
47	80,37	47,62	74,29	56,5	96,60	57,24	89,31
47,5	81,22	48,12	75,08	57	97,45	57,75	90,10
48	82,07	48,63	75,87	57,5	98,31	58,26	90,89
48,5	82,93	49,14	76,66	58	99,16	58,76	91,68
49	83,78	49,64	77,45	58,5	100,02	59,27	92,47
49,5	84,64	50,15	78,24	59	100,87	59,77	93,26
50	85,48	50,66	79,03	59,5	101,73	60,28	94,05
50,5	86,34	51,16	79,82	60	102,58	60,79	94,84
51	87,19	51,67	80,61	60,5	103,44	61,30	95,63
51,5	88,05	52,18	81,40	61	104,30	61,80	96,42

de la fabrication; on doit alors déterminer au moins l'alcalinité, la soude caustique, les oxydes inférieurs du soufre, le chlorure et le sulfate, l'insoluble et l'humidité.

Pratique de l'analyse. — *Frésenius* a indiqué pour le dosage exact de toutes les substances que peut contenir la soude une méthode qu'il a décrite dans son *Traité d'analyse quantitative* (4^{me} édit. française, page 801), auquel nous renverrons en indiquant, d'après *Lunge*, le procédé en usage dans les fabriques. *Frésenius* insiste sur l'importance du dosage de l'eau, que l'on ne doit pas négliger (on l'effectuera comme il est dit page 473, à propos de l'essai des potasses), parce que la soude est embarillée à l'état anhydre et sa teneur se rapporte, sous garantie, à l'état sec. Mais pendant un séjour plus ou moins long dans les barils, la soude attire de l'humidité et perd de son titre (en même temps le poids des barils augmente). Il faut aussi tenir compte, dans des analyses exactes, du *silicate* et de l'*aluminat* de sodium.

Prise de l'échantillon. — Cette opération n'est pas toujours très facile, surtout avec de la soude non broyée, car les morceaux et la poudre fine ont une teneur différente; il faudra par conséquent prendre un échantillon très grand. Pour prélever un échantillon dans les barils (de soude broyée), on se sert d'une sonde spéciale, en fer ou en acier (fig. 119), que l'on fait pénétrer, en tournant, aussi profondément que possible dans le baril, dans le fond duquel on a percé, à l'aide

d'un vilebrequin, une ouverture de 30 m.m. de diamètre. La rainure de l'instrument se remplit de sel des différentes couches. La sonde doit être entretenue très proprement et préservée de la rouille.

Dissolution. — Il est convenable de dissoudre une plus grande quantité de sel que l'analyse ne l'exige; on arrive alors, avec une pesée rapide et grossière, à autant d'exactitude qu'en pesant un petit échantillon sur une balance de précision, et l'on a encore l'avantage, en prenant un grand échantillon, de pouvoir faire plusieurs essais avec le même échantillon.

Alcalinité. — On dissout le double de l'équivalent en décigrammes, on prélève un dixième de la solution et on titre avec l'acide normal. Chaque cinquième de centimètre cube de ce dernier indique alors un pour cent. Si l'on compte par degrés anglais, c'est-à-dire si l'on veut obtenir la teneur centésimale en oxyde de sodium (Na^2O), on dissout 6,2 gr. de soude, on étend à 200 ou 250 C. C., on prélève avec une pipette 20 ou 25 C. C. de la liqueur clarifiée par le repos (ce qui évite la filtration) et on titre avec l'acide normal. Comme la quantité employée pour l'essai (0,62 gr.) correspondrait exactement à 20 C.C. d'acide, si le sel était de l'oxyde de sodium pur, chaque $\frac{20}{100} = 0,2$ C. C. de l'a-

acide indique un degré. Si l'on veut opérer plus exactement, on prélève, par exemple, 40 C. C. de liquide; dans ce cas, chaque degré correspond à 0,4 C. C. d'acide normal, etc.

Si l'on compte en degrés allemands, c'est-à-dire d'après la teneur centésimale en carbonate de sodium, on dissout le double de l'équivalent, soit 10,6 gr., qui équivalent à 200 C.C. d'acide normal, on prélève à l'aide d'une pipette le dixième de la liqueur et l'on titre. Voyez page 482 : Titrage des sodes et des potasses.

Dans plusieurs fabriques on effectue le titrage, non sur la solution filtrée ou clarifiée, mais directement sur la solution trouble. La partie insoluble étant presque entièrement formée de carbonate de calcium, le titre alcalimétrique trouvé est trop fort; il faut donc rejeter ce procédé.

Hydroxyde de sodium.— On le détermine dans une nouvelle portion de la solution en précipitant avec du chlorure de baryum, étendant à un volume déterminé, filtrant la moitié de la liqueur et titrant avec l'acide normal. *Lunge* ne considère pas comme exacte et commode la méthode indiquée par *Sieewart*¹; d'après lui la méthode de *Frésenius et Will*, qui consiste à doser l'acide carbonique en même temps que l'alcalinité, est également trop longue et inexacte, car le sulfure est compté en carbonate. La même chose a lieu par le procédé de *Lunge*, mais cette erreur peut être négligée, en raison de la faible proportion de sulfure.

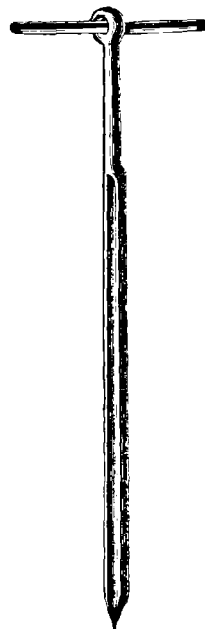


Fig. 119. Sonde.

¹ *Wagner's Jahresbericht*, 1874, p. 305.

Détermination des autres impuretés du sel. — On l'effectuera d'après les méthodes indiquées à propos de la fabrication (pages 450 à 457).

Soude raffinée (*prima soda des Anglais*). — Elle doit être d'un blanc pur sans la moindre teinte jaunâtre et ne présenter que très peu de points noirs (les sortes qui en sont entièrement exemptes sont très rares). La solution du sel doit être parfaitement limpide et le sel doit être complètement exempt de soude caustique ou en contenir beaucoup moins de 1 pour 100; il ne doit même pas renfermer de traces de sulfure ou de sulfate de sodium; il ne doit pas non plus contenir de fer. L'essai est effectué comme celui du sel calciné (*secunda soda*).

Cristaux de soude. — Ils doivent être chimiquement purs, mais on les falsifie fréquemment avec du sel de Glauber, surtout lorsqu'ils sont destinés aux usages domestiques.

Bicarbonate de sodium (*carbonate monosodique*). — Le bicarbonate de sodium se rencontre généralement dans le commerce sous forme de croûtes cristallines d'un blanc pur, inaltérables à l'air, denses, inodores, d'une saveur légèrement salée et faiblement alcaline; le bicarbonate anglais se présente sous forme d'une poudre extrêmement fine et blanche comme de la neige. Ce dernier perd facilement une partie de son acide carbonique, par une exposition prolongée à l'air; les croûtes sont plus stables. Le bicarbonate doit fournir avec l'eau une solution parfaitement limpide et ne donner, après acidification, qu'un faible précipité avec le chlorure de baryum et l'azotate d'argent; il doit être complètement exempt d'impuretés métalliques précipitables par l'hydrogène sulfuré ou le sulfure d'ammonium. La présence du sesquicarbonate se reconnaît à la coloration rouge que prend un papier de curcuma, au trouble formé par une solution préparée à froid du sel dans une solution de sulfate de magnésium, ou bien au précipité jaune déterminé par le bicarbonate en solution dans une solution de bichlorure de mercure; une solution de bicarbonate dans 15 parties d'eau ne doit produire dans une solution de 1 partie de bichlorure de mercure dans 2 parties d'eau, qu'au bout de quelques minutes, un trouble blanc, qui brunit peu à peu. La teneur en acide carbonique doit s'élever à 50 pour 100 (théoriquement 52,57 pour 100).

Le dosage de l'acide carbonique s'effectue presque toujours, dans les usines, à l'aide d'une modification de l'appareil de *Frésenius et Will*, par exemple à l'aide de l'appareil modifié par *Geissler*, par conséquent d'après la perte de poids éprouvée après sursaturation du sel avec un acide et dessiccation du gaz dégagé. La méthode inverse, qui consiste à déterminer alcalimétriquement le sodium, n'est pas exacte, car le sel neutre a un titre plus élevé que le sel acide et tous les sels étrangers sont comptés comme bicarbonate. On peut encore ajouter à la solution du sel du chlorure de calcium et de l'ammoniaque, faire bouillir, filtrer le carbonate de calcium précipité, le laver et le titrer alcalimétriquement. Ou bien on ajoute une solution titrée d'hydroxyde de baryum, qui précipite la totalité de l'acide carbonique, on filtre sur un filtre sec et l'on titre dans une partie aliquote de la liqueur l'excès d'hydroxyde de baryum (ou d'hydroxyde de sodium.) Toutes ces méthodes présentent l'inconvénient que toutes les causes d'erreur sont rapportées à la petite quantité de carbonate disodique, dont la proportion est ainsi trouvée trop forte ou trop faible. C'est pourquoi *Mebus* propose de peser deux

quantités égales de la substance⁴; dans l'une on détermine le sodium alcalimétriquement, on ajoute à l'autre une solution de soude caustique exempte de carbonate en quantité équivalente au titre alcalimétrique trouvé; une quantité de soude caustique équivalente au carbonate disodique préexistant reste en solution, on la détermine en précipitant par le chlorure de baryum, filtrant sur un filtre sec et prenant le titre alcalimétrique d'une partie aliquote de la liqueur filtrée.

Soude caustique blanche. — D'après *Lunge*, elle offre la composition indiquée dans le tableau ci-après (page 466).

En Angleterre, on compte comme degré alcalimétrique tout ce qui, dans l'essai, est neutralisé par l'acide, par conséquent aussi le carbonate, mais la proportion maximum de ce dernier ne doit pas dépasser 2 à 3 pour 100. En Allemagne, on ne compte pas le carbonate, mais seulement l'hydroxyde (soude caustique), en l'exprimant en carbonate pour 100.

Relativement à l'essai, voyez Soude. *Lunge* a dressé une table des densités des solutions de soude caustique à 15°, mais elle ne se rapporte qu'à des solutions pures.

Soude caustique jaune (*cream caustic*). — Elle renferme, d'après *Morrison*, environ 70,0 pour 100 d'hydroxyde de sodium, 5 pour 100 de carbonate de sodium, 7 pour 100 de chlorure de sodium, 2 pour 100 de sulfate de sodium, 15,8 pour 100 d'eau et 0,2 pour 100 d'insoluble.

Antichlore (*hyposulfite de sodium*). — Le sel doit être chimiquement pur, surtout lorsqu'il est destiné à la photographie, il doit notamment être exempt de sulfure de sodium (que l'on reconnaît avec le papier de plomb ou avec le nitroprussiate de sodium). La présence de l'acide sulfurique se reconnaît au moyen du chlorure de baryum ajouté dans la solution étendue du sel (en solution concentrée, il se précipiterait $S^{2-}O^{2-}Ba$), celle de la chaux, par l'oxalate d'ammonium. On peut reconnaître l'acide sulfureux, après avoir éliminé par une solution de zinc la petite quantité de sulfure de sodium qui peut être présente, en acidulant avec de l'acide acétique la liqueur, débarrassée du sulfure de zinc par filtration, et ajoutant du nitro-prussiate de sodium, qui fournit une coloration rouge dans le cas de la présence d'acide sulfureux.

Si l'on veut déterminer quantitativement des falsifications plus grossières, on titre le sel avec une solution normale décime d'iode.

Appendice. — Soude à l'ammoniaque. — On essaie l'ammoniaque comme il a été dit page 441, les autres matières premières comme dans le procédé *Leblanc*. Dans le cours de la fabrication, la surveillance chimique se borne à la détermination : 1° du sodium et de l'ammoniaque dans les matières mises en œuvre (par titrage avec l'acide sulfurique); 2° de la quantité de chaux à ajouter pour la régénération de l'ammoniaque et 3° de la teneur en acide carbonique des gaz du four à chaux.

L'essai de la soude s'effectue comme dans le procédé *Leblanc*, mais il est ici plus simple, à cause de la pureté plus grande du produit.

Fabrication. — L'acide sulfurique employé pour les titrages est établi, comme dans la plupart des fabriques, de telle sorte que 10 C. C. correspondant à 1 gr.

⁴ *Wagner's Jahresbericht*, 1874, p. 506.

SOUDE.

ÉLÉMENTS de la SOUDE CAUSTIQUE BLANCHE	DAVIS à 60°		DAVIS à 70°		MORRISON à 60°	MORRISON à 70°	RENNER	RENNER	REICHARDT	SOODES A 60° du district de la Tyne
Hydroxyle de sodium	72,774	75,246	85,840	89,600	70,0	82,0	72,89	64,14	57,55	75,00
Carbonate —	1,419	2,536	4,686	2,481	6,0	5,0	9,20	4,11	—	1,50
Chlorure —	18,000	17,400	6,522	5,919	18,5	7,0	—	—	—	9,80
Sulfate —	0,492	4,598	4,526	3,419	5,5	6,0	14,90	27,53	53,28	10,38
Sulfite —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,80
Sulfure —	0,065	0,027	0,025	0,025	—	—	—	—	—	0,30
Silicate —	0,504	0,297	0,465	0,304	—	—	—	—	—	0,44
Aluminate —	Traces	Traces	Traces	Traces	—	—	—	—	—	0,31
Eau	—	—	—	—	—	—	1,53	3,12	10,50	1,47
Insoluble.	—	—	—	—	—	—	1,48	1,05	4,25	
Totaux.	99,822	99,904	100,062	99,748	100,0	100,0	100,00	99,93	98,54	100,00

de carbonate de sodium. Le même acide sulfurique sert au titrage des composés ammoniacaux ; ceux-ci sont distillés avec de la soude caustique et le produit de la distillation est reçu dans l'acide titré. Pour plus de simplicité, on ne convertit pas les degrés d'acide trouvés en ammoniacque (dans le rapport de 53 à 17), mais pour toutes les déterminations, qu'il s'agisse de carbonate disodique, monosodique, diammoniacque ou monoammoniacque, ou d'ammoniacque, on se règle uniquement sur les degrés d'acide.

Exemple : Pour trouver la quantité de carbonate monosodique (bicarbonate) obtenu, on titre 10 C. C. de la saumure (qui renferme du chlorure de sodium et de l'ammoniacque) avant et après la précipitation du sel par l'acide carbonique. Supposons que la quantité totale de la saumure soit de 10,000 litres et ait titré primitivement 20°, c'est-à-dire ait exigé 20 C. C. d'acide sulfurique pour sa saturation, le deuxième titrage ne donnera plus que 4° environ. La différence 20 — 4 = 16 donne par un calcul très simple la proportion du carbonate monosodique obtenu. 10 C. C. de saumure ont titré 16° = 1,6 gr. de carbonate de sodium $\text{CO}(\text{ONa})_2$, donc 10,000 litres = $100 \times 10,000 \times 0,0016$ kgr. = 1600 kgr. On suppose naturellement dans ce cas que la séparation du carbonate monosodique (bicarbonate) de la saumure a été complète.

Lorsqu'on chasse l'ammoniacque de ses sels par une lessive de soude ou de potasse, on doit pouvoir reconnaître à l'odorat la fin de l'opération. D'après *Honigmann*, on peut reconnaître de cette manière dans des vapeurs chaudes jusqu'à 2 dix-millièmes d'ammoniacque.

L'ouvrier reconnaît pour chaque opération que la *quantité de chaux* a été suffisante à ce qu'un essai, duquel l'ammoniacque a été complètement chassée par distillation, ne dégage plus d'odeur ammoniacale par une nouvelle addition de chaux ou de soude caustique.

On se sert, pour le dosage de l'acide carbonique dans les gaz des fours à chaux, d'un appareil imaginé par *Winkler*. Il se recommande par une très grande simplicité et peut être facilement manié, même par un ouvrier.

XI. RÉGÉNÉRATION DU SOUFRE DES MARCS DE SOUDE.

Généralités. — La méthode, que l'on va exposer et qui est due à *R. Jurisch*, s'applique seulement au procédé de *L. Mond*; elle pourrait naturellement, avec quelques modifications, s'appliquer à tout autre procédé. Elle donne des indications exactes sur la composition des lessives et permet de reconnaître non seulement si l'insufflation de l'air a été poussée trop loin ou pas assez loin, mais encore de déterminer exactement de combien l'oxydation a été inférieure au terme final ou l'a dépassé.

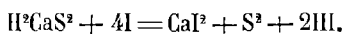
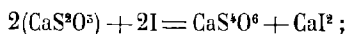
Pratique des essais. — *Premier essai.* — On prélève 5,2 C. C. de lessive sulfurée, on ajoute une solution d'acétate de sodium, puis une forte proportion d'une solution de sulfate de zinc, on étend à 200 C. C., on filtre 100 C. C. de la liqueur, on ajoute un peu d'empois d'amidon et l'on titre avec la solution normale décime d'iode (12,7 gr. d'iode par litre); on multiplie par 2 le nombre des centimètres

cubes de solution d'iode employés, pour obtenir le nombre de centimètres cubes exigés pour cet essai.

Deuxième essai. — On prélève 3,2 C. C. de la même lessive sulfurée, on ajoute un peu d'empois d'amidon et l'on titre avec la solution d'iode normale décime.

Troisième essai. — On décolore la liqueur obtenue dans le deuxième essai en y ajoutant une goutte d'une solution d'hyposulfite de sodium, on ajoute un peu de teinture de tournesol et l'on titre avec une solution de potasse normale décime (5,6 gr. KHO par litre).

La lessive sulfurée renferme de l'hyposulfite de calcium (CaS^2O^5), de l'hydro-sulfure de calcium (H^2CaS^2) et différents polysulfures de calcium. Mais pour les essais journaliers ces derniers composés peuvent être envisagés simplement comme CaS^2 , car les lessives sulfurées ne renferment que de très petites quantités de soufre en plus que ne l'exige la formule CaS^2 . Lorsqu'on titre avec l'iode, il se produit les réactions suivantes :



1 C. C. de solution d'iode (0,0127 gr. I) indique par conséquent : 0,0152 gr. CaS^2O^5 , 0,0052 gr. CaS^2 , 0,00265 gr. H^2CaS^2 ou bien encore 0,0064 gr. de soufre sous forme de CaS^2O^5 , 0,0032 gr. S sous forme de CaS^2 , 0,0016 gr. S sous forme de H^2CaS^2 . Ou bien encore, en s'exprimant autrement, 32 gr. S seront indiqués : dans le composé CaS^2O^5 , par une demi-fois 127 gr. d'iode; dans le composé CaS^2 , par une fois 127 gr. I; dans le composé H^2CaS^2 , par deux fois 127 gr. I. — Le premier essai ne donne que la quantité d'iode correspondant à CaS^2O^5 , parce que tout le soufre de H^2CaS^2 et de CaS^2 a été précipité à l'état de sulfure de zinc. Le deuxième essai donne la quantité d'iode exigée par la totalité des composés sulfurés. La différence correspond par conséquent à la quantité d'iode exigée par $\text{CaS}^2\text{H}^2 + \text{CaS}^2$. La réaction de l'iode sur CaH^2S^2 n'a lieu qu'avec formation simultanée d'une certaine quantité d'acide iodhydrique, proportionnelle au soufre précipité, c'est-à-dire que pour deux atomes de soufre qui se précipitent, il se forme deux molécules d'acide iodhydrique. On détermine, dans le troisième essai, la quantité de l'acide iodhydrique formé par titrage avec la solution de potasse normale décime : $2\text{HI} + 2\text{KOH} = 2\text{KI} + 2\text{H}^2\text{O}$. 1 C. C. de solution de potasse (0,0056 gr. KOH) indique 0,0128 gr. d'acide iodhydrique ou 0,0052 gr. de soufre à l'état de CaH^2S^2 . Dans le deuxième essai, 0,0254 gr. d'iode ont été exigés par cette même quantité de soufre. Autrement dit, 1 C. C. de solution normale décime de potasse indique 2 C. C. de solution normale d'iode, qui ont été employés pour le soufre dans le composé CaH^2S^2 . Si donc on multiplie par 2 le nombre des centimètres cubes de solution de potasse employés dans le troisième essai et si l'on retranche le nombre ainsi obtenu du nombre de C. C. d'iode qui ont été exigés par $\text{CaS}^2 + \text{H}^2\text{CaS}^2$, on obtient le nombre de C. C. de solution d'iode exigés par CaS^2 , ou plutôt par la totalité du soufre renfermé dans les lessives sous forme de CaS^2 ou de sulfures supérieurs du calcium. La quantité d'iode exigée par les trois principales combinaisons existant dans la lessive est donc exprimée pour CaS^2O^5 par le nombre de

C. C. trouvés dans le premier essai, pour H^2CaS^2 par le nombre de C. C. de solution de potasse trouvé dans le troisième essai et multiplié par deux, pour CaS^2 par la différence entre le nombre de C. C. trouvés dans le deuxième essai et la somme des C. C. exigés par les 2 autres éléments.

Calcul. — 1° *Soufre total dans la lessive.* Soit x le nombre de C. C. de solution normale décime d'iode trouvé dans le premier essai, y celui trouvé dans le deuxième, z le nombre de C. C. de solution normale décime de potasse employés dans le troisième; admettons que 3,2 C. C. de lessive sulfurée renferment A gr. de soufre sous forme de CaS^2O^5 , C gr. de soufre sous forme de H^2CaS^2 , B gr. de soufre sous forme de CaS^2 ; on trouvera, d'après ce qui a été dit précédemment, que $A = 0,0064x$ sont renfermés dans 0,0152x gr. CaS^2O^5 , $C = 0,0016(2z)$ sont renfermés dans 0,00265(2z) gr. H^2CaS^2 , $B = 0,0032(y - 2z - x)$ sont renfermés dans 0,0052($y - 2z - x$) gr. CaS^2 . — Il résulte de là que l'équation suivante exprimera la quantité totale (S tot.) du soufre existant dans 3,2 C. C. de la lessive sulfurée : S tot. = $A + B + C = 0,0064x + 0,0016(2z) + 0,0032(y - 2z - x) = 0,3200(x + y - z)$ gr. dans 3,2 C. C. de lessive, ou ($x + y - z$) gr. par litre. — Le poids spécifique des lessives sulfurées varie entre 1,04 et 1,10, toutefois il se rapproche généralement de 1,06. Si donc on commet la petite erreur de considérer le poids spécifique de la lessive comme égal à celui de l'eau, les 3,2 C. C. de lessive pèseront 3,2 gr. La proportion suivante donnera alors la teneur centésimale de la lessive en soufre total :

$$3,2 : 0,0032(x + y - z) = 100 : S \text{ tot.};$$

ou :

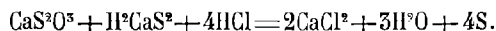
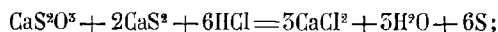
$$S \text{ tot.} = \frac{x + y - z}{10} \text{ pour } 100.$$

Cette formule donne un résultat trop élevé, parce que le poids spécifique de la lessive est supérieur à l'unité. La teneur totale réelle en soufre varie dans les limites de :

$$\frac{x + y - z}{10} \text{ à } \frac{x + y - z}{11} \text{ pour } 100.$$

Mais, d'un autre côté, cette dernière formule donne déjà un résultat trop faible, parce que, comme on l'a fait remarquer plus haut, la lessive sulfurée contient une proportion de soufre un peu plus forte que ne le veut la formule admise CaS^2 . — La formule est par conséquent entachée de deux causes d'erreur qui ont une tendance à s'annuler réciproquement.

2° *Quantité de soufre précipitable dans la lessive.* — La portion du soufre total qui est précipitable par l'acide chlorhydrique a seule de l'intérêt pour le fabricant. Il importe, par conséquent, de pouvoir faire une détermination rapide de cette quantité. Lorsqu'on décompose la lessive sulfurée par l'acide chlorhydrique, les réactions suivantes se produisent :



Si la lessive ne renfermait que CaS^2O^5 et $2CaS^2$, la totalité du soufre qu'elle con-

tient serait précipitée par l'acide chlorhydrique. Dans les essais iodométriques une pareille lessive exigerait : pour $\text{CaS}^2\text{O}^5\dots$, 1 d'iode, pour $2\text{CaS}^2\dots$, 4 d'iode, soit en tout 5 d'iode. Si la lessive ne renfermait que CaS^2O^5 et H^2CaS^2 , la totalité du soufre qu'elle contient serait précipitée par l'acide chlorhydrique. Les quantités d'iode nécessaires seraient pour $\text{CaS}^2\text{O}^5\dots$, 1 d'iode, pour $\text{H}^2\text{CaS}^2\dots$, 4 d'iode, soit au total 5 d'iode. Par suite, une quantité déterminée de lessive sulfurée, dans laquelle, après addition d'une proportion suffisante d'acide chlorhydrique, tout le soufre serait précipité, exige 5 équivalents d'iode. Mais si, par addition de sulfate de zinc en solution neutre, on précipite à l'état de ZnS tout le soufre combiné sous forme de CaS^2 et de H^2CaS^2 , la même quantité de lessive sulfurée n'exigera plus qu'un équivalent d'iode. — Par suite, dans une pareille lessive sulfurée normale, le rapport entre le nombre de C. C. d'iode employés dans le premier essai et le nombre de C. C. d'iode employés dans le deuxième ou bien le rapport entre x et y est comme les nombres 1 et 5, soit $5x = y$. On a en même temps :

$$A = \frac{B}{2} + C.$$

Si la lessive sulfurée renferme plus de CaS^2O^5 que ne l'exige la formule $2\text{CaS}^2\text{O}^5 + (2\text{CaS}^2 + \text{H}^2\text{CaS}^2)$, c'est-à-dire si l'oxydation a été poussée trop loin, il se dégagera, par addition d'acide chlorhydrique, de l'acide sulfureux et l'on perd de cette manière, comme l'indique la formule $\text{CaS}^2\text{O}^5 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}^2 + \text{SO}^2 + \text{S} + \text{H}^2\text{O}$, la moitié du soufre renfermé dans l'excès de CaS^2O^5 . La lessive est *suroxydée*. Si la lessive renferme moins de CaS^2O^5 que ne l'exige la formule $2\text{CaS}^2\text{O}^5$, 2CaS^2 , H^2CaS^2 , c'est-à-dire si l'oxydation n'a pas été suffisamment prolongée, il se dégagera, par l'addition d'acide chlorhydrique, de l'hydrogène sulfuré et l'on perdra la moitié du soufre renfermé dans l'excès de CaS^2 et la totalité du soufre renfermé dans l'excès de H^2CaS^2 , comme le montrent les formules suivantes : $\text{CaS}^2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}^2 + \text{H}^2\text{S} + \text{S}$ et $\text{H}^2\text{CaS}^2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}^2 + 2\text{H}^2\text{S}$; dans ce cas la lessive n'est pas *mûre*.

Lessive suroxydée. — La lessive suroxydée renferme un excès de CaS^2O^5 , c'est-à-dire que l'on a : $A > \frac{B}{2} + C$ ou, ce qui revient au même : $5x > y$. Par l'addition d'acide chlorhydrique, la moitié de cet excès se perd sous forme de SO^2 et par suite la quantité de soufre réellement précipité (S précip.) n'est que :

$$\text{S précip.} = (A + B + C) - \frac{1}{2} \left(A - \frac{B}{2} - C \right).$$

Si l'on introduit dans la formule les valeurs numériques, on obtient :

$$\begin{aligned} \text{S précip.} &= 0,0052 (x + y - z) - \frac{1}{2} [0,0064 x - 0,0016 (2z) - 0,0016 (y - 2z - x)] \\ &= 0,0052 (x + y - z) - 0,0052 \left(\frac{5}{4} x - \frac{1}{4} y \right) \text{ gr.} \end{aligned}$$

Le premier terme de cette expression donne, comme on l'a montré plus haut, la teneur pour cent de la lessive en S tot., le deuxième terme, la proportion cen-

tésimale de la perte, ainsi que le montre simplement la transposition suivante :

$$S \text{ précip.} = \frac{x+y-z}{10} - \frac{5x-y}{40} \text{ pour } 100.$$

La quantité du soufre précipitable est d'autant plus grande que la différence $5x-y$ est plus petite. Si cette différence se rapproche de zéro, on obtient $5x=y$ pour la lessive sulfurée normale dans laquelle $S \text{ précip.} = S \text{ tot.} - 0$.

Lessive insuffisamment oxydée. — La lessive insuffisamment oxydée renferme un excès de CaS^2 et de H^2CaS^2 , c'est-à-dire que l'on a $A < \frac{B}{2} + C$ ou, ce qui revient au même, $5x < y$. Chaque centimètre cube de solution d'iode dans l'excès de y sur $5x$, correspond, comme on l'a fait remarquer plus haut, à 0,0016 gr. de soufre à l'état de H^2CaS^2 ou à 0,0052 gr. de soufre à l'état de CaS^2 . Par l'addition de l'acide chlorhydrique, tout le soufre de la première combinaison est éliminé à l'état de H^2S , tandis que pour la deuxième combinaison, la moitié seulement du soufre se trouve perdue, l'autre moitié étant précipitée à l'état de soufre libre. Par suite, les $(y - 5x)$ C. C. de solution d'iode indiqueront, dans tous les cas, 0,0016 $(y - 5x)$ gr. de soufre perdu sous forme de combinaisons basiques du calcium. La proportion suivante donne cette perte V, pour 100 parties de la lessive :

$$3,2 : 00016(y - 5x) = 100 : V,$$

ou

$$V = \frac{y - 5x}{20} \text{ pour } 100.$$

Chaque centimètre cube de solution d'iode employé, dans le deuxième essai, en plus que ne l'indique le nombre $5x$, indique par conséquent une perte de 0,05 pour 100 de soufre. La quantité de soufre précipitable est, dans ce cas :

$$S \text{ précip.} = \frac{x+y-z}{10} - \frac{y-5x}{20} \text{ pour } 100.$$

On peut également arriver à cette formule par les considérations suivantes :

Si l'on a $\frac{B}{2} + C > A$, la moitié du soufre combiné dans B et la totalité du soufre combiné dans C se trouvent perdues à l'état de H^2S , par l'addition de l'acide chlorhydrique à l'excès des combinaisons alcalines du calcium; c'est-à-dire que la perte représente $\left(\frac{B}{2} + C - A\right)$ gr. de soufre; le soufre précipitable est par conséquent :

$$S \text{ précip.} = (A + B + C) - \left(\frac{B}{2} + C - A\right) = 0,0052(x + y - z) - 0,0052 \left(\frac{y - 5x}{2}\right) \text{ gr.} = \frac{x + y - z}{10} - \frac{y - 5x}{20} \text{ pour } 100.$$

La proportion du soufre précipitable est d'autant plus considérable que l'expression $y - 5x$ se rapproche plus de zéro, jusqu'à ce que y étant égal à $5x$, on ait atteint la limite commune de la lessive normale.

On a ainsi les règles suivantes, pour se rendre compte de la valeur des lessives : Pour trouver le soufre précipitable, on multipliera par 5 le nombre de centimètres cubes de la solution d'iode employés dans le premier essai. Lorsque ce produit est supérieur à la totalité des centimètres cubes employés dans le deuxième essai, la lessive est suroxydée; elle est insuffisamment oxydée dans le cas où il est inférieur. On soustraira le plus petit nombre du plus grand et dans le premier cas on divisera la différence par 40, dans le deuxième cas par 20. On soustraira le quotient ainsi obtenu de la quantité totale du soufre existant dans la liqueur. Si au lieu de la teneur centésimale rapportée au poids de la lessive, on préfère exprimer le résultat en grammes par litre, il suffit simplement de multiplier par 10 le nombre exprimant la teneur centésimale. Le résultat se trouve ainsi affranchi de l'erreur due au poids spécifique de la lessive, mais la deuxième cause d'erreur, provenant de ce que l'on a admis que la lessive renfermait seulement CaS^2 et pas de polysulfures, subsiste toujours.

XII. POTASSE.

Généralités. — L'industrie de la potasse se borne, en Allemagne, au traitement du *chlorure de potassium*, du *charbon de vinasse* ou *cendres de betteraves* et du *suint*. Au point de vue du contrôle chimique, le traitement du chlorure de potassium se rapproche tellement du procédé de fabrication de la soude par le procédé *Leblanc*, qu'il suffira de renvoyer à ce qui a été dit à ce sujet. De même, les essais que comporte le traitement du suint diffèrent si peu de ceux employés dans le traitement du charbon de vinasse, que dans ce cas aussi, nous nous contenterons de renvoyer à ce qui va être dit relativement à ce dernier. Par conséquent, on ne parlera dans ce qui suit, au point de vue de la fabrication, que de la *potasse extraite du charbon de vinasse*. La *matière première* présentant une composition éminemment variable, on ne l'essaiera qu'au point de vue de sa teneur en carbonate de potassium, qui seule entre en ligne de compte pour la détermination de sa valeur commerciale. Dans le *cours de la fabrication* (raffinage), on contrôle analytiquement les sels qui se déposent à différents degrés de température et de concentration : sulfate de potassium, chlorure de potassium, carbonate double de potassium et de sodium. Pour le *produit*, on a donné, d'après *Mohr*¹, la méthode indiquée par *Grüneberg* pour la détermination de la valeur commerciale des potasses, méthode qui, suivant *Mohr*, est d'un usage général.

Matières premières. — **Charbon de vinasse.** — *Prise de l'échantillon.* — L'échantillon destiné à l'analyse est généralement pris par l'acheteur; il prélève quelques grammes de la substance à l'aide d'une pince ou d'une cuiller (en évitant autant que possible l'absorption de l'humidité) dans chacun des barils expédiés, après y avoir pratiqué un trou dans un point quelconque à l'aide d'un vilebrequin, et il introduit le tout dans un flacon en verre qu'il bouche ensuite avec soin. La totalité de l'échantillon est convenablement broyée et mélangée dans un mortier légèrement chauffé, puis on l'introduit dans deux flacons, dont

¹ *Traité d'Analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2^e édit. franç., p. 477.

l'un est conservé cacheté, pour servir en cas de contestation, ou envoyé au vendeur. Cette manière de prélever l'échantillon ne donne pas toujours des résultats satisfaisants, bien qu'elle offre au vendeur le meilleur moyen de contrôle. On peut parfois prélever dans le même chargement deux échantillons différents qui donnent à l'analyse une différence de plusieurs unités pour 100. Il vaut mieux que le fabricant de la matière première prenne, avant l'emballage, un échantillon de chaque opération (ce qui se fait dans quelques endroits) et réunisse ensuite les divers échantillons dans un flacon qui accompagnera l'expédition.

Analyse. — Il faut considérer : le carbonate dipotassique (potasse), le sulfate disodique (sulfate), le chlorure de potassium, le carbonate disodique (soude), l'humidité et souvent l'insoluble. Généralement, on effectue l'analyse d'après la méthode que l'on va décrire; elle est d'une exécution rapide et très suffisante pour les usages industriels. Une petite quantité de silicate ou de phosphate de potassium pourra, il est vrai, être calculée en carbonate de potassium, mais pour la plupart des usages techniques, notamment pour la fabrication des savons, il importe peu que le potassium soit combiné à l'acide phosphorique ou à l'acide carbonique, car lors de la décomposition par la chaux, il se formera toujours de l'hydroxyde de potassium.

Humidité. — Pour la déterminer, on pèse 10 à 12 gr. de substance dans un creuset taré, on chauffe pendant quelque temps, dans le creuset couvert, au rouge faible, on laisse refroidir dans l'exsiccateur et l'on pèse. La perte de poids est comptée comme humidité.

Résidu insoluble. — Après avoir déterminé l'humidité, on fait bouillir, dans un gobelet de verre, le creuset et son contenu avec de l'eau; on filtre sur un filtre taré, préalablement desséché à 120°, on lave à l'eau chaude et l'on complète le volume du liquide filtré à 250 C. C. Le résidu est desséché à 120° sur le filtre, pesé et considéré comme la partie insoluble. Le lavage à l'eau chaude ou l'ébullition sont nécessaires, parce que le charbon finement divisé retient facilement des sels.

Détermination alcalimétrique. — 50 C. C. de la liqueur filtrée ou de la solution non filtrée sont titrés avec l'acide sulfurique normal ou avec l'acide chlorhydrique normal, après quoi on calcule ainsi le sodium et le potassium en carbonate de potassium. Lorsqu'on a soin de chasser par ébullition l'acide carbonique dans la solution saturée, le tournesol est un indicateur tout aussi sensible que ceux qui ont été récemment proposés, tels que la phénolphtaléine, la fluorescéine, etc. Ces derniers sont influencés par l'acide carbonique ou l'hydrogène sulfuré provenant des sulfures alcalins.

Chlorure de potassium. — Pour le déterminer, on titre une nouvelle portion de 50 C. C. avec une solution normale décime d'argent et le bichromate de potassium comme indicateur.

Naturellement, on neutralise auparavant avec de l'acide azotique, dont on sature le léger excès avec un peu de carbonate de potassium exempt de chlore. Une légère réaction alcaline ne nuit pas à l'opération.

Sulfate de potassium. — Pour le déterminer, on précipite par le chlorure de baryum 50 C. C. ou même, lorsque la teneur en sulfate est très faible, 100 C. C. de la liqueur acidulée avec de l'acide chlorhydrique. La pesée directe du sulfate

de baryum doit être préférée à toutes les méthodes volumétriques ; l'opération s'effectue très rapidement, quand on précipite en solution très étendue et à l'ébullition. Dans ce cas, le précipité se dépose très rapidement et ne traverse pas le filtre, lorsqu'on décante à trois reprises au début.

Potassium total. — On sursature une nouvelle portion de 10 C. C. avec de l'acide chlorhydrique et, en présence de sulfate, on précipite par quelques gouttes de chlorure de baryum ; le précipité est filtré et lavé, la liqueur filtrée est évaporée à siccité, le résidu est repris par l'eau ; si cela est nécessaire, on filtre et l'on évapore à siccité ou à consistance sirupeuse, en chassant autant que possible l'acide chlorhydrique, après une addition abondante de chlorure de platine et de glycérine (*Ulex*). On lave le résidu à l'alcool aussi fort que possible et l'on termine le dosage comme d'ordinaire (voy. page 452).

Carbonate dipotassique et carbonate disodique. — On retranche de la proportion de potassium trouvée celle qui correspond au chlorure et au sulfate. Le reste est considéré comme du carbonate de potassium. La différence entre cette quantité et celle qui a été trouvée alcalimétriquement est rapportée par le calcul à une proportion équivalente de carbonate de sodium, que l'on inscrit dans le résultat de l'analyse.

Exemple d'après Mohr. — Le procédé indiqué par Mohr (*loc. cit.*, p. 478), un peu différent dans certaines parties, fournit à la fois un exemple et des données sur la composition des charbons de vinasse.

On a pesé exactement 100 gr. d'un charbon de vinasse, chauffé avec de l'eau distillée et versé sur un filtre dont l'entonnoir était placé au-dessus d'un ballon jaugé d'un litre. On a lavé avec de l'eau distillée chaude, jusqu'à ce que le vase soit rempli jusqu'au trait de jauge. On a ainsi obtenu 1000 C. C. de solution, dont 100 C. C. = 10 gr. de charbon de vinasse brut. La réaction alcaline n'a pas disparu dans le liquide filtré ; il n'est pas possible d'épuiser le charbon de vinasse par un simple lavage à l'eau, parce qu'il retient le carbonate double difficilement soluble de potassium et de calcium, qui ne se décompose que très lentement. On peut considérer comme suffisant pour la pratique un lavage fait avec 10 parties d'eau.

1° On a évaporé à siccité 100 C. C. de la solution (= 10 gr. de substance), on a chauffé fortement, puis on a pesé avec la capsule après l'avoir laissée refroidir sous une cloche renfermant du chlorure de calcium. Le contenu de la capsule pesait 7,729 gr. Le charbon de vinasse renfermait par conséquent 77,29 pour 100 de sels solubles et 22,71 pour 100 d'insoluble et d'humidité.

2° On a titré 100 C. C. de la solution avec de l'acide chlorhydrique normal et le tournesol ; on a employé 78,4 C. C. d'acide normal.

3° On a sursaturé 100 C. C. de la solution avec de l'acide chlorhydrique et précipité par le chlorure de baryum ; le sulfate de baryum a été calciné et pesé : son poids était de 0,6865 gr.

4° On a presque entièrement neutralisé 100 C. C. de la liqueur (= 10 gr. de charbon de vinasse) avec l'acide azotique et titré à l'aide d'une solution décime d'argent pour doser le chlore. On a employé 54,52 C. C. de solution d'argent.

5° On a porté 100 C. C. de solution à l'ébullition et saturé exactement avec de l'acide tartrique. L'acide tartrique avait été préalablement réparti en quantités

égales sur les deux plateaux de la balance, de telle sorte qu'avant l'essai, la balance était en équilibre. On a pris, pour la saturation, l'acide de l'un des plateaux. La saturation terminée, on a ajouté au liquide saturé une quantité égale d'acide tartrique prise dans l'autre plateau, jusqu'à ce que la balance soit de nouveau en équilibre. Le tout fut évaporé à siccité. On délaya la masse refroidie dans une solution saturée de bitartrate de potassium, on jeta sur un filtre et on lava avec la solution de bitartrate jusqu'à ce que le liquide filtré ne fût pas plus acide que la solution de bitartrate elle-même, notamment jusqu'à ce que 10 C. C. de la liqueur filtrée fussent bleuis par 6 gouttes d'alcali normal. On mit le précipité dans une capsule en porcelaine, on ajouta du tournesol et on satura avec l'alcali normal. On en employa 78,2 C. C. Ceux-ci correspondent à $78,2 \times 0,06911 = 5,404 = 54,04$ pour 100 de carbonate de potassium, y compris la teneur de l'échantillon en potassium total.

Avec ces données, on pourra calculer comme il suit la composition des éléments solubles : Les 0,6865 gr. de sulfate de baryum trouvés au n° 3, multipliés par le facteur 0,7477, donnent $0,5135 = 5,135$ pour 100 de sulfate de potassium. Les 34,52 C. C. de dissolution normale décime d'argent employés au n° 4, multipliés par le poids atomique du chlorure de potassium ($\times 0,007457$), donnent $0,25721 \text{ gr.} = 25,721$ pour 100 de chlorure de potassium. Au n° 5 nous avons trouvé la quantité totale du carbonate de potassium égale à 54,04 pour 100, mais il faut en retrancher le sulfate de potassium converti, par multiplication avec le facteur 0,7934, en 4,0725 gr. de carbonate de potassium, ainsi que le chlorure de potassium, transformé à l'aide du facteur à 0,9268, en 23,857 gr. de carbonate de potassium. La somme de ces deux composés est donc égale à 27,9095 pour 100 ; si on la retranche de 54,04, il reste 26,1305 pour 100 pour le carbonate de potassium. Au n° 2, nous avons trouvé l'alcali total $= 78,4 \times 0,06911 = 5,4182 \text{ gr.} = 54,182$ pour 100 de carbonate de potassium ; retranchons-en la quantité réelle de carbonate de potassium trouvée au n° 4 et qui est égale à 26,1305, il restera 28,0517 de carbonate de potassium qui, multipliés par le facteur 0,7669, donnent 21,503 pour 100 de carbonate de sodium. Par suite, le charbon de vinasse renferme : 26,1305 de carbonate de potassium, 21,5050 de carbonate de sodium, 5,1550 de sulfate de potassium, 25,721 de chlorure de potassium, 22,7100 de substances insolubles et d'humidité trouvées au n° 1.

[Cendres de bois ¹. — Pour déterminer le *rendement probable en potasse* que peuvent fournir les cendres de bois, on en prend 10 à 20 gr., que l'on épuise par l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage n'ait plus de réaction alcaline. On évapore à siccité les eaux réunies dans une capsule en platine ou en porcelaine tarée, et le poids du résidu chauffé au rouge, donne la quantité de potasse impure. On redissout ce résidu dans l'eau, on porte le volume à 1 litre, on prend 100 C. C. de la dissolution, on ajoute un peu de teinture de tournesol et on dose le carbonate de potassium à l'aide d'un acide normal.

L'analyse complète de la cendre est un travail difficile et compliqué, mais il y a certains éléments qui peuvent être dosés facilement et très exactement par les

¹ MORR, *Traité d'Analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2^e édit. franç., p. 475.

procédés volumétriques. Pour doser la totalité du *carbonate de potassium* et du *carbonate de calcium*, on pèse environ 5 gr. de cendre, on les introduit dans un ballon et on verse par-dessus un volume mesuré et en excès d'acide normal ; on fait bouillir pour expulser l'acide carbonique et on filtre. On lave ensuite à l'eau chaude, jusqu'à ce que l'eau de lavage n'ait plus de réaction acide. Dans le liquide filtré réuni aux eaux de lavage, on dose l'excès d'acide normal avec une solution alcaline normale, et l'on a ainsi l'alcalinité totale de la cendre. Dans le liquide neutralisé, on précipite la chaux par le carbonate de sodium à l'ébullition, on filtre, on lave et on dose le carbonate de calcium avec l'acide chlorhydrique normal et la potasse. En retranchant les C. C. correspondant au carbonate de calcium, de ceux qui représentent l'alcalinité totale, on a ce qui correspond au carbonate de calcium.

Exemple : 2 gr. de cendre ont saturé en tout 23,95 C. C. d'acide chlorhydrique normal ; le carbonate de calcium, à lui seul, en a employé 18,5 ; il reste donc 5,65 C. C. pour la potasse. Or, 13,5 C. C. d'acide normal correspondent à 0,915 gr. = 45,75 pour 100 de carbonate de calcium, et les 5,65 C. C. d'acide donnent, d'autre part, 0,590 gr. = 49,52 pour 100 de carbonate de potassium.

On peut aussi transformer le carbonate de potassium en chlorure et y doser le chlore. A cet effet, on dissout 1 ou 2 gr. de cendre dans l'acide chlorhydrique et l'on précipite à chaud par l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium. On filtre et on évapore à siccité le liquide filtré dans une capsule en platine. On expulse le chlorure d'ammonium de la masse saline en exposant celle-ci, pendant longtemps, dans une étuve, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs blanches. Il ne reste que le chlorure de potassium, que l'on dissout dans l'eau et que l'on dose avec une solution normale décime d'argent. Mais, comme ce chlorure de potassium renferme aussi les chlorures fixes des cendres, on retranchera des C. C. de solution normale décime d'argent, représentant la totalité de chlorure de potassium, les C. C. trouvés en dosant la quantité primitive et naturelle du chlorure dans la cendre avant le traitement par l'acide chlorhydrique et l'on calculera la différence en potasse.

On dose le *chlore* dans la solution aqueuse des cendres neutralisée par l'acide azotique au moyen d'une solution normale décime d'argent. Pour trouver l'*acide sulfurique*, on précipite la solution bouillante par le chlorure de baryum, etc. On peut déterminer le *peroxyde de fer* en traitant un échantillon de la cendre par l'acide chlorhydrique, réduisant par le zinc et titrant avec le caméléon. Le dosage de l'*acide phosphorique* se fait ordinairement en deux opérations : On dissout à chaud dans l'acide azotique 5 à 10 gr. de cendre, on ajoute de l'azotate de baryum, afin de précipiter tout l'acide sulfurique, on filtre et on ajoute de l'acétate de sodium au liquide filtré. Il se précipite du phosphate de peroxyde de fer, que l'on sépare par filtration, qu'on lave, puis qu'on réduit par le zinc et que l'on dose avec le caméléon. La plus grande portion de l'acide phosphorique est dans la liqueur à l'état de phosphate de calcium et de baryum dissous à la faveur de l'acide acétique ; on peut doser cet acide phosphorique à l'aide d'une solution titrée d'acétate d'uranium (voy. Chapitre IX, Engrais commerciaux), ou bien le précipiter par l'acétate de plomb, laver le phosphate de plomb tribasique, le calciner et le peser.

Cendres lessivées ou charrées. — Avec l'acide chlorhydrique normal, on détermine dans un échantillon pesé la totalité des carbonates de potassium et de calcium, en procédant comme pour les cendres brutes. Dans le liquide neutralisé, on précipite la chaux complètement avec le carbonate de sodium, on lave et on dose le carbonate de calcium avec l'acide chlorhydrique normal. Par différence, on a le carbonate de potassium. Dans les cendres lessivées, la potasse ne peut pas être à un autre état qu'à celui de carbonate

On dose l'acide phosphorique comme il a été dit pour les cendres brutes.}]

Fabrication. — La marche de l'analyse est la même que pour la matière première, la prédominance de l'un ou l'autre élément pourra exiger de légères modifications, qui se trouvent indiquées tout naturellement.

Produit. Potasse. — La potasse se présente sous forme d'une masse saline, friable et poreuse, colorée en blanc bleuâtre (par du manganate de potassium), en gris (par des parcelles de charbon) ou en blanc rougeâtre (par du peroxyde de fer ou du protoxyde de cuivre); elle a une forte saveur de lessive et est très déliquescente.

*Blumauer*¹ distingue les variétés commerciales suivantes : *a. Potasse allemande*, première qualité, préparée avec les sels potassiques de Stassfurt. Masse pulvérulente, exempte de poussière, mélangée de grains très fins, entièrement blanche, soluble dans 4 parties d'eau en laissant un faible résidu et renfermant en moyenne 90 pour 100 de carbonate de potassium et tout au plus 3 pour 100 de sels de soude; prix : 93 à 94 fr. les 100 kil. — *b. Potasse allemande*, simplement purifiée, fragments irréguliers, presque entièrement blancs, mélangés de poussière, renfermant au moins 80 pour 100 de carbonate de potassium et tout au plus 6 pour 100 de sels de soude; 86 fr. — *c. Potasse d'Illyrie*. Fragments entièrement blancs, desséchés, renfermant au moins 80 pour 100 de carbonate de potassium pur et 2 à 3 pour 100 de carbonate de sodium; elle a presque entièrement disparu du commerce depuis l'apparition des variétés *a* et *b*; 97 à 98 fr. — *d. Potasse d'Amérique*, sous forme de perlasse très pure, de 127 à 128 fr., et de potasse gravelée à 105 francs, avec près de 74 pour 100 de carbonate de potassium et une plus forte proportion de sels de soude; ces deux variétés ont une teneur en potasse caustique de 4 à 50 pour 100; elles ont été également remplacées sur le marché par les variétés *a* et *b*. — *e. Potasse de betterave d'Allemagne et de Moravie*. Fragments gris blancs, très durs et secs, solubles dans 4 parties d'eau en laissant un notable résidu; elles renferment 70 à 75 p. 100 de carbonate de potassium et d'alcali caustique, dont 12 à 18 pour 100 d'hydroxyde de sodium; 75 fr. — *f. Potasse de Russie* : α *Potasse de Kazan*, véritable cendre de bois en morceaux et en poudre, de dureté variable, blanc grisâtre ou bleuâtre (manganate de potassium) ou colorée en rouge par de l'oxyde ferrique, renfermant environ 60 pour 100 de carbonate de potassium; 71 à 72 fr.; β *Potasse de tournesol*, extraite des tiges du tournesol, cultivé en grand pour l'huile de ses graines, et de diverses plantes herbacées des steppes; fragments et poudre gris blanchâtre, présentant la même dureté et la même couleur que la sorte précédente et renfermant environ 50 pour 100 de carbonate de potassium, avec une forte proportion de sels de soude; 65 à 64 fr.

¹ Polyt. Centralb., 1869, p. 1056.

Détermination de la valeur. — Pour déterminer l'humidité, on chauffe 10 gr. de la potasse à essayer dans une petite capsule en métal (en platine ou même en porcelaine), jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus d'humidité sur une plaque de verre placée au-dessus de la capsule; on dissout ensuite dans l'eau chaude, on filtre dans un ballon de 500 C. C. et l'on détermine les *substances insolubles* sur un filtre taré. 1° On titre 50 C. C. de la solution avec l'acide chlorhydrique normal et on calcule l'alcali trouvé en *carbonate de potassium*. 2° On neutralise avec de l'acide azotique une nouvelle portion de 50 C. C. et l'on titre le chlore avec la solution normale décime d'argent (en employant le chromate de potassium comme indicateur). 3° On précipite à chaud avec le chlorure de baryum 100 nouveaux C. C. de la solution acidulée avec de l'acide chlorhydrique et on calcule en sulfate de potassium le sulfate de baryum trouvé. 4° On acidule, dans un ballon de 100 C. C., 50 C. C. de la solution, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, en évitant d'en employer un excès. Après refroidissement, on remplit jusqu'au trait de jauge et on prélève 20 C. C. pour déterminer la teneur en potassium avec le chlorure de platine. Le chlorure double de platine et de potassium est converti par le calcul en carbonate de potassium. *Mohr* recommande, pour l'élimination de l'acide sulfurique, au lieu de précipiter les 50 C. C. par le chlorure de baryum, de les faire digérer avec du carbonate de baryum en suspension dans de l'eau et de l'acide carbonique, puis de filtrer dans un ballon de 100 C. C. et de remplir jusqu'au trait de jauge. On évite ainsi le moindre excès de baryte.

Le sulfate et le chlorure de potassium déterminés en 2 et 3 sont convertis en carbonate de potassium et ce dernier retranché de celui trouvé en 4. Le reste donne la teneur réelle en *carbonate de potassium*. Si l'on retranche le reste du carbonate de potassium trouvé en 1 par titrage, et si l'on convertit par le calcul le reste en *carbonate de sodium*, on obtient la teneur en ce dernier sel.

Exemple. (Potasse provenant de la fabrique de *Vorster et Grüneberg* à Kalk, près Deutz, et préparée d'après le procédé *Leblanc*). 10 gr. ont été desséchés à 120°. La perte s'est élevée à 0,087 = 0,87 pour 100 d'humidité. Après dissolution dans l'eau chaude, les *substances insolubles* recueillies sur un filtre sec pesaient 0,023 gr. = 0,23 pour 100. La solution a été complétée à 500 C. C. 1° 50 C. C. de solution (= 1 gr. substance) ont exigé 13,9 C. C. d'acide normal, $13,9 \times 0,06911 = 0,9606$ gr. = 96,06 pour 100 de *carbonate de potassium*; 2° 50 C. C. additionnés de 13,9 C. C. d'acide azotique normal et de quelques gouttes de chromate de potassium ont exigé 3,2 C. C. de dissolution normale décime d'argent. $3,2 \times 0,007457 = 0,0258$ gr. = 2,58 pour 100 de *chlorure de potassium*; 3° 100 C. C. (= 2 gr. de substance) acidulés par l'acide chlorhydrique et précipités par le chlorure de baryum ont donné 0,019 gr. de sulfate de baryum. $0,019 \times 0,747 = 0,0142$ gr. = 0,71 pour 100 de *sulfate de potassium*; 4° 20 C. C. de la liqueur, traitée comme il a été dit précédemment au n° 4 (= 0,20 gr. de substance), ont donné 0,683 gr. de chlorure double de platine et de potassium; $0,683 \times 0,2852 = 0,19542$ gr. = 96,71 pour 100 de *carbonate de potassium*.

2,58 gr. de chlorure de potassium	= 2,58 × 0,9268 =	2,20	carbonate de potassium.
0,71 gr. de sulfate	— = 0,71 × 0,7954 =	0,56	— —
Total.		2,76	carbonate de potassium.
Potasse totale dosée par le chlorure de platine (4 ^e).	= 96,71	—	—
A déduire, pour le chlorure et le sulfate de potassium		= 2,76	
Teneur réelle en carbonate de potassium.	= 95,95		
Alcali total trouvé n° 1	= 96,06		
A déduire, pour la quantité réelle de carbonate de potassium.		= 93,95	
Reste.		2,11	

et en multipliant ce nombre par le facteur 0,766, pour convertir en carbonate de sodium, on aura : carbonate de sodium = 1,61.

Par conséquent, la potasse renfermait : 95,95 pour 100 de carbonate de potassium, 1,61 pour 100 de carbonate de sodium, 2,58 pour 100 de chlorure de potassium, 0,70 pour 100 de sulfate de potassium, 0,87 pour 100 d'humidité, 0,25 pour 100 d'insoluble, 0,26 pour 100 de perte.

Les *facteurs constants*, pour le calcul des résultats, sont :

Sulfate de baryum	× 0,7477 =	sulfate de potassium.
Chlorure double de platine et de potassium	× 0,2852 =	carbonate de potassium.
Chlorure de potassium	× 0,9268 =	— —
Sulfate de potassium	× 0,7954 =	— • —
Carbonate de potassium.	× 0,7669 =	carbonate de sodium.

*Frésenius*¹ a décrit une méthode plus rigoureuse, dans laquelle on tient compte de la *silice* et de l'*acide phosphorique*, et à laquelle il nous suffira de renvoyer.

Frésenius recommande, pour le calcul des résultats, de compter, lorsque la potasse renferme de l'hydroxyde de potassium, la proportion de sodium trouvée d'abord en hydroxyde, ensuite en silicate, puis en carbonate. Inversement, on doit combiner le potassium d'abord avec l'acide sulfurique, puis au chlore, ensuite à l'acide carbonique et à la silice et, s'il y a lieu, le calculer en hydroxyde.

[Détermination de la soude dans la potasse. — Parmi les différents procédés qui ont été proposés pour reconnaître les potasses falsifiées par la soude, celui de *Pésier* est le plus simple et en même temps le plus exact. Il est basé sur l'augmentation de densité que le sulfate de sodium produit dans une solution saturée de sulfate de potassium pur, augmentation que l'on apprécie à l'aide d'un aréomètre particulier, auquel *Pésier* a donné le nom de *natromètre*.

Pour faire une expérience, on introduit dans un flacon à large ouverture, de 600 C.C. de capacité, 50 gr. de la potasse à essayer, puis on la dissout dans 200 C.C. environ d'eau distillée; on neutralise la solution avec de l'acide sulfurique, on la laisse refroidir à la température ambiante, puis on la filtre, après agitation, dans une éprouvette à pied; on lave ensuite le filtre avec une solution saturée de sulfate de potassium pur, en employant de cette solution une quantité suffisante

¹ *Analyse quantitative*, 4^e édit. française, p. 793.

pour compléter le volume de 300 C.C. indiqué par un trait tracé sur l'éprouvette. On mélange bien le liquide et on y plonge le natromètre. Ce dernier est muni de deux échelles contiguës, dont les zéros coïncident : l'une, celle des températures, indique pour chaque degré thermométrique les points d'affleurement dans une solution saturée de sulfate de potassium pur; l'autre, l'échelle sodique, représente des centièmes d'hydroxyde de sodium. Si la potasse essayée est pure, le natromètre affleure au degré de température auquel on a fait l'expérience; si elle contient de la soude, on trouve quelques degrés en plus, et si on regarde sur l'échelle sodique on voit à combien de centièmes d'hydroxyde de sodium correspond le nombre de ces degrés. L'expérience étant faite à 12°, le natromètre marque dans la solution, par exemple, 25 degrés; il y a par suite un excédent de 13 degrés, en regard desquels on lit sur l'échelle sodique le nombre 4, qui indique que la potasse essayée contient 4 centièmes d'hydroxyde de sodium.

La table suivante, dressée par *Pésier*, fait connaître immédiatement à combien de degrés alcalimétriques *Descroizilles*, de carbonate, de chlorure ou de sulfate correspondent les degrés de l'échelle sodique du natromètre. Ainsi les 4 centièmes d'hydroxyde de sodium de l'exemple précédent correspondent à 6,28 degrés alcalimétriques et proviennent de 6,85 de carbonate de sodium sec, ou de 7,50 de chlorure de sodium, ou de 9,13 de sulfate de sodium, c'est-à-dire que la potasse essayée contient ces proportions de l'un ou de l'autre de ces sels pour 100 parties. Si la potasse avait un titre de 59 degrés, par exemple, on retrancherait 6,28 de 59 degrés et l'on aurait 52,72 degrés, qui correspondent, comme l'indique la table II, à 74,355 du carbonate de potassium.]

TABLE I

Degrés alcalimétriques, carbonate, chlorure et sulfate de sodium correspondant aux degrés de l'échelle sodique du natromètre de *Pésier*.

DEGRÉS de l'échelle sodique	DEGRÉS alcalimétriques	CARBONATE de sodium sec	CHLORURE de sodium	SULFATE de sodium
1	1,57	1,70	1,87	2,28
2	3,14	3,41	3,75	4,56
3	4,71	5,12	5,63	6,84
4	6,28	6,85	7,50	9,13
5	7,85	8,55	9,58	11,41
6	9,42	10,24	11,26	13,69
7	10,99	11,95	13,15	15,97
8	12,55	13,66	15,01	18,25
9	14,12	15,36	16,89	20,54
10	15,69	17,07	18,76	22,82
11	17,26	18,78	20,64	25,10
12	18,83	20,49	22,52	27,38
13	20,40	22,19	24,39	29,66
14	21,97	23,90	26,27	31,95

DEGRÉS de l'échelle sodique	DEGRÉS alcalimétriques	CARBONATE de sodium sec	CHLORURE de sodium	SULFATE de sodium
15	25,54	25,61	28,15	34,25
16	25,11	27,32	50,05	56,51
17	26,68	29,02	51,91	58,79
18	28,25	30,73	53,77	41,08
19	29,82	32,44	55,65	45,56
20	31,39	34,14	57,53	45,64
21	52,96	35,85	59,40	47,92
22	54,53	37,56	41,28	50,20
23	56,10	39,27	43,16	52,49
24	57,67	40,97	45,05	54,77
25	59,24	42,68	46,91	57,05
26	40,81	44,39	48,79	59,53
27	42,38	46,09	50,66	61,65
28	45,95	47,80	52,54	65,90
29	45,52	49,51	54,42	66,18
30	47,09	51,22	56,29	68,46
31	48,65	52,92	58,17	70,74
32	50,22	54,63	60,05	73,02
33	51,79	56,34	61,92	75,31
34	53,36	58,05	63,80	77,59
35	54,93	59,75	65,67	79,87
36	56,50	61,46	67,55	82,15
37	58,07	63,17	69,43	84,44
38	59,64	64,88	71,30	86,72
39	61,21	66,58	73,18	89,00
40	62,78	68,29	75,06	91,28
41	64,35	70,00	76,95	93,56
42	65,92	71,70	78,81	95,85
43	67,49	73,41	80,69	98,13
44	69,06	75,12	82,56	100,41
45	70,63	76,83	84,44	—
46	72,20	78,53	86,32	—
47	73,77	80,24	88,19	—
48	75,34	81,95	90,07	—
49	76,91	83,66	91,95	—
50	78,48	85,36	93,82	—
51	80,05	87,07	95,70	—
52	81,62	88,78	97,58	—
53	83,19	90,49	99,45	—
53	84,76	92,19	—	—
55	86,33	93,90	—	—
56	87,89	95,61	—	—
52	89,46	97,31	—	—
58	91,03	99,02	—	—

TABLE II

Quantités de carbonate de potassium correspondant aux degrés alcalimétriques.

DEGRÉS alcalimétriques	CARBONATE de potassium	DEGRÉS alcalimétriques	CARBONATE de potassium	DEGRÉS alcalimétriques	CARBONATE de potassium
1	1,41	25	55,26	49	69,11
2	2,82	26	56,67	50	70,52
3	4,23	27	58,08	51	71,93
4	5,64	28	59,49	52	73,34
5	7,05	29	40,90	53	74,75
6	8,46	30	42,51	54	76,16
7	9,87	31	43,72	55	77,57
8	11,28	32	45,13	56	78,98
9	12,69	33	46,54	57	80,39
10	14,10	34	47,95	58	81,80
11	15,51	35	49,36	59	83,21
12	16,92	36	50,77	60	84,62
13	18,33	37	52,18	61	86,03
14	19,74	38	53,59	62	87,44
15	21,15	39	55,00	63	88,85
16	22,56	40	56,41	64	90,26
17	23,97	41	57,82	65	91,67
18	25,38	42	59,23	66	93,08
19	26,79	43	60,65	67	94,49
20	28,21	44	62,06	68	95,90
21	29,62	45	63,47	69	97,31
22	31,03	46	64,88	70	98,72
23	32,44	47	66,29	71	100,13
24	33,85	48	67,70		

APPENDICE.

[Titration des sodes et des potasses (alcalimétrie).] — Dans le procédé imaginé par *Descroizilles*, on détermine le volume d'acide titré qui est nécessaire pour la saturation d'un certain poids (5 gr.) de soude ou de potasse, et le nombre obtenu indique le *titre alcalimétrique* de la substance essayée. On procède, à cet effet, de la manière suivante : Dans une éprouvette à pied (dite *alcalimètre de Descroizilles*), graduée de haut en bas en 100 divisions correspondant à 50 C. C., et dont chaque division équivaut, par suite, à 0,5 C. C., on dissout dans l'eau 10 gr. de la potasse ou de la soude à titrer, puis on finit de remplir l'éprouvette jusqu'à la division zéro ; après avoir mélangé la liqueur avec soin, on la partage en deux parties égales de 50 divisions chacune, qu'on verse séparément dans un vase à précipités et qu'on colore en y ajoutant quelques gouttes de teinture de

tourne-sol. Cela fait, on lave avec soin l'alcalimètre et on le remplit jusqu'au zéro avec une solution d'acide sulfurique monohydraté, SO_4H^2 (*liqueur alcalimétrique*), contenant par litre 100 gr. de cet acide, puis on verse goutte à goutte le liquide acide dans l'une des solutions alcalines, jusqu'à ce que sa couleur bleue soit devenue rouge pelure d'oignon ; on répète la même expérience sur la deuxième portion de solution alcaline, on prend la moyenne des résultats obtenus et on retranche une division, qu'on suppose avoir servi uniquement à colorer le tourne-sol. Si, par exemple, on a employé 52,5 divisions dans la première expérience et 53 dans la seconde, $\frac{52,5 + 53}{2} - 1 = 51,75$ représentent le *titre alcalimétri-*

que du produit essayé, ce qui veut dire que 100 kilogr. de ce produit exigeraient 51,75 kilogr. d'acide sulfurique pur pour leur saturation complète. Si maintenant on veut savoir ce que ces 51,75 degrés alcalimétriques représentent d'alcali caustique ou carbonaté dans les 5 gr. du produit essayé, il suffit de multiplier ces degrés par 0,048, ou 0,0707, ou bien par 0,0516, ou 0,0540, parce que chaque degré de l'alcalimètre correspond à 0,048 gr. de potasse pure ou à 0,0707 gr. de carbonate de potassium, ou bien à 0,0516 gr. de soude pure, ou à 0,0540 gr. de carbonate de sodium.

Si, dans l'exemple que nous avons choisi, il s'agit d'une potasse, nous aurons :

$$51,75 \times 0,048 = 2,484 \text{ gr. de potasse} = 49,68 \text{ pour } 100 (2,484 \times 20);$$

$$51,75 \times 0,0707 = 3,658 \text{ gr. de carbonate de potassium} = 73,16 \text{ pour } 100 (3,658 \times 20).$$

Afin d'éviter le calcul que nécessite le procédé de *Descroizilles*, lorsqu'on veut connaître la richesse en alcali caustique ou carbonaté qui correspond aux degrés alcalimétriques trouvés, *Gay-Lussac* a substitué au poids de 5 gr., pris arbitrairement par *Descroizilles*, celui de 3,165 ou de 4,807 gr., suivant que la substance qu'il s'agit d'essayer est une soude ou une potasse. Ces quantités représentent les proportions d'alcali pur (soude ou potasse) qui peuvent être exactement saturées par les 5 gr. d'acide sulfurique monohydraté contenus dans les 100 divisions (= 50 C. C.) de la liqueur alcalimétrique précédente. Il résulte de là que, si la substance soumise à l'essai était absolument pure, elle absorberait les 100 divisions de la liqueur contenue dans l'alcalimètre, et si elle renfermait, par exemple, 28 parties de matières étrangères, elle n'exigerait que 72 divisions pour sa saturation. Dans ce cas, le titre trouvé pour la substance fait connaître immédiatement la proportion d'alcali pur qu'elle contient; de sorte qu'une soude, par exemple, essayée sous le poids de 3,165 gr., renferme par 100 kilogr. au kilogramme de soude pure qu'elle sature de centièmes d'acide, et ce nombre de kilogrammes exprime ce que l'on appelle le *titre pondéral* de la substance.

Afin de rendre l'opération plus précise, on prend pour l'essai, au lieu de 3,165 gr. de soude et de 4,807 gr. de potasse, des quantités dix fois plus grandes, c'est-à-dire 31,65 gr. pour la soude et 48,07 gr. pour la potasse; de cette façon, on se met à l'abri des erreurs de pesée et on opère sur une grande quantité de matière qui représente plus exactement un échantillon moyen. La quantité pesée est versée dans une éprouvette jaugée de 500 C. C., où on la dissout dans l'eau, en remplissant le vase jusqu'au trait de jauge à la température de 15°.

Pour faire un essai, on prélève, à l'aide d'une pipette, 50 C. C. de la solution (= 3,163 gr. de soude ou 4,807 gr. de potasse), que l'on fait couler dans un vase à précipités posé sur une feuille de papier blanc, et on ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol; puis on y verse, en agitant avec une baguette de verre, la liqueur alcalimétrique contenue dans une burette de 50 C. C. divisée en 100 parties ou demi-centimètres cubes (*burette alcalimétrique*), et on s'arrête lorsque la couleur bleue du liquide est passée au rouge pelure d'oignon. L'addition de la liqueur alcalimétrique doit être faite avec certaines précautions: on en verse d'abord une quantité suffisante pour colorer la solution en rouge lie de vin, et lorsqu'on est arrivé à ce point, on n'ajoute plus la liqueur acide que par deux gouttes à la fois. Pour s'assurer que la coloration rouge pelure d'oignon, qui indique la fin du titrage, est bien produite par un léger excès d'acide sulfurique et non par l'acide carbonique dégagé du carbonate alcalin, on fait sur un papier de tournesol bleu une petite trace avec une gouttelette prélevée dans le liquide à l'aide de la baguette de verre; si c'est à l'acide sulfurique qu'est due la coloration rouge, la trace faite sur le papier ne disparaît pas par dessiccation. On peut, du reste, contrôler l'état de saturation de la liqueur en la faisant bouillir dans une capsule en porcelaine; l'acide carbonique qu'elle tenait en dissolution est ainsi expulsé et elle redevient bleue si la saturation n'est pas complète; il suffit alors d'ajouter encore un peu de liqueur alcalimétrique pour l'amener définitivement au rouge pelure d'oignon.

Au lieu du tournesol, on peut employer, comme indicateur, l'*orangé Poirrier* n° 3; on en prépare à froid une solution de 1 gr. par litre d'eau distillée et on en ajoute à la liqueur qu'il s'agit de titrer $1/25$ de son volume. Le moindre excès d'acide fait passer la coloration jaune orangé au rouge vif. Dans des liqueurs froides, l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré n'ont aucune influence sur cette matière colorante.

Pour convertir les degrés alcalimétriques (*Descroizilles*), qui sont encore usités dans le commerce, en degrés *Gay-Lussac* (titre pondéral), il suffit de diviser les premiers par 1,04 pour la potasse et par 1,57 pour la soude, et inversement on obtient le titre alcalimétrique en multipliant le degré pondéral par 1,04 ou 1,57.

Si l'on veut calculer la proportion de carbonate de sodium ou de potassium réelle qui correspond au titre pondéral, il faut d'abord déterminer la teneur en alcali caustique (le *titre caustique*, voyez page 455), puis la retrancher du titre pondéral, et multiplier le reste par 1,7096 ou 1,467, suivant qu'il s'agit d'une soude ou d'une potasse. La table donnée, page 461, permet, du reste, de trouver immédiatement, pour la soude (colonnes 1 et 2), la proportion de carbonate correspondant au titre pondéral trouvé.]

XIII. CHLORURE DE CHAUX.

Généralités. — *Matière première.* — Parmi les *matières premières*, on essaie d'une manière suivie le manganèse; l'essai de l'acide chlorhydrique se fait dans le cours de sa fabrication (voy. page 444). Pour l'essai de la chaux, voy. Chap. XI.

Fabrication. — Dans la *préparation du chlore avec le peroxyde de manganèse ou les produits de sa régénération*, on reconnaît que l'addition de l'acide a été suffisante et que le dégagement du chlore est terminé par l'observation de la couleur du liquide dans les vases à chlore; dans le premier cas, il doit présenter une teinte foncée, dans le second, il doit être clair, mais coloré en brun de café et ne pas contenir plus de 0,5 pour 100 d'acide libre. On dose l'acide libre avec une solution de soude caustique titrée et on en ajoute jusqu'à formation d'un précipité persistant.

Le chlore préparé par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le manganèse (ou sur les produits de sa régénération) est rarement analysé, car il est à peu près pur, mais il est absolument indispensable pour le contrôle de la fabrication d'analyser le gaz qui se dégage de l'*appareil à décomposition de Deacon*, et qui est un mélange de chlore, d'azote, d'oxygène, d'acide chlorhydrique et d'acide carbonique.

Dans le *procédé de régénération de Weldon*, on surveille la marche de l'oxydation sur des échantillons prélevés dans ce but; on analyse de temps en temps la *boue de manganèse régénéré*, au point de vue de sa teneur en MnO^2 , en base, c'est-à-dire en substances qui neutralisent de l'acide, à l'exception de MnO^2 , en manganèse total et quelquefois aussi (en Angleterre par exemple) en acide carbonique.

Produit. — On analyse régulièrement le chlorure de chaux.

Matière première. Peroxyde de manganèse.— On détermine, dans les différents minerais qu'on rencontre dans le commerce sous le nom de manganèse : 1° la teneur en eau, 2° la proportion d'oxygène disponible, c'est-à-dire la quantité d'oxygène qui dégagera de l'acide chlorhydrique une quantité équivalente de chlore; souvent aussi, 3° la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour la décomposition du manganèse et, toujours, 4° la teneur en acide carbonique.

1° Relativement au *dosage de l'eau*, *Frésenius* a émis l'opinion, soutenue par *Mohr*, que l'eau hygroscopique n'est que lentement et incomplètement expulsée par une dessiccation à 100°, mais qu'elle l'est complètement à 120°; en Angleterre, on dessèche généralement à 100° — ce qui est au détriment du vendeur, car la perte en humidité n'est pas en rapport simple avec la teneur en MnO^2 ; d'après *Lunge*, on effectue le dosage en desséchant à 100° pendant 6 heures le manganèse finement pulvérisé et disposé en couches minces.

2° L'*oxygène disponible* est toujours exprimé en centièmes de MnO^2 . En Angleterre, le commerce admet comme teneur normale du manganèse allemand (de seconde qualité) une richesse de 60 pour 100 en peroxyde de manganèse, dosage effectué à l'état sec; on paie en plus ou en moins une certaine somme, ordinairement 2 shellings (2 fr. 50) par tonne pour chaque centième en plus ou en moins; au-dessous de 57 pour 100 de peroxyde, le manganèse est refusé. La teneur normale des manganèses espagnols ou des manganèses analogues est fixée à 70 pour 100 de peroxyde, avec une bonification ou une réduction de 1 shelling $\frac{1}{2}$ (1 fr. 70) pour chaque centième en plus ou en moins; la limite extrême admise est de 65 pour 100. Le prix du manganèse à 70 centièmes est bien supérieur à ce qu'il serait s'il était évalué d'après celui du manganèse à 60, en raison de la moindre dépense qu'il occasionne en acide chlorhydrique.

5° Tous les composés basiques (oxyde manganoux, alcalis, chaux) saturent de l'acide chlorhydrique, l'oxyde ferreux absorbe de l'oxygène, les carbonates sont nuisibles, parce que non seulement ils absorbent inutilement de l'acide chlorhydrique, mais encore parce qu'ils donnent naissance à de l'acide carbonique, qui exerce une fâcheuse influence dans la fabrication. Le sulfate de baryum et la silice entravent souvent mécaniquement l'action de l'acide chlorhydrique. Les variétés tendres de manganèse se désagrègent plus facilement que les variétés denses. Ces diverses circonstances expliquent l'intérêt que l'on a à déterminer la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour la décomposition du manganèse.

4° La teneur en acide carbonique ne doit pas dépasser 1 pour 100 (en Angleterre on ne tolère souvent que 0,5 pour 100).

Pratique des analyses. — 1° *Détermination de l'humidité.* — Mohr chauffe le manganèse dans une épaisse capsule en métal sur une petite lampe à alcool, il remue avec le thermomètre jusqu'à ce que celui-ci marque 110°. On retire ensuite la lampe et on continue à remuer; le thermomètre monte encore à 120°. On porte ensuite la capsule sous l'exsiccateur.

Pour effectuer les pesées destinées aux autres déterminations, Mohr recommande l'emploi de la nacelle représentée par la figure 120. Elle a la forme d'un cône

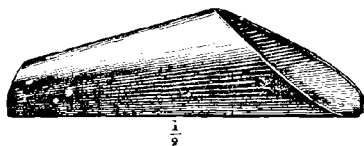


Fig. 120. Nacelle pour la pesée du peroxyde de manganèse.

tronqué obliquement et est faite avec une feuille de laiton poli; elle pèse environ 6,5 gr. Sa forme permet de verser facilement l'échantillon en poudre dans le vase à décomposition, sans qu'il adhère aux parois. L'ouverture la plus étroite, par laquelle on verse la matière, a un diamètre d'environ 10 mm.; elle est par conséquent assez

étroite pour être introduite dans n'importe quel vase. La forme conique permet à l'ouverture de descendre toujours jusqu'au milieu du col du flacon.

2° *Détermination de l'oxygène disponible.* — Parmi les nombreuses méthodes recommandées pour cet essai, celle de Gay-Lussac ($MnO^2 + 2SO^2(OH)^2 = SO^2 \cdot O^2Mn + H^2O + O$) n'est plus que rarement employée, celle de Frésenius et Will ($MnO^2 + SO^2(OH)^2 + C^2O^2(OH)^2 = SO^2 \cdot O^2Mn + 2H^2O + 2CO^2$) a été depuis peu généralement abandonnée, parce que la méthode iodométrique de Bunsen et surtout la méthode par le sulfate ferreux proposée par Levol et Poggiale sont plus commodes pour la fabrication. Lunge donne la préférence à cette dernière (qui est la plus répandue en Angleterre) sur la méthode iodométrique, car les vapeurs chaudes d'acide chlorhydrique peuvent provoquer une séparation d'iode par l'action de l'oxygène atmosphérique sur l'acide iodhydrique formé¹.

*Méthode de Frésenius et Will*². — Il faut naturellement, lorsqu'on emploie cette méthode, tenir compte de la teneur du manganèse en acide carbonique.

*Méthode iodométrique de Bunsen*³. — D'après les expériences de l'auteur, il

¹ L'auteur n'a jamais observé ce phénomène, malgré le grand nombre des déterminations qu'il a faites d'après la méthode de Bunsen.

² Voyez FRÉSÉNIUS, *Analyse quantitative*, 4^e édit. française, p. 813; FR. MOHR, *Traité d'Analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, p. 601, et BALLING, *Manuel de l'art de l'Essayeur*, p. 552.

³ FRÉSÉNIUS, *loc. cit.*, et MOHR, *loc. cit.*, p. 604.

faut, pour chasser complètement le chlore, faire bouillir encore au moins pendant 2 minutes après que la liqueur a pris dans le ballon une teinte jaune clair et après l'apparition du crépitement produit par la condensation de l'acide chlorhydrique. Si l'ébullition n'est pas très forte pendant ces 2 minutes, on ne parvient pas à chasser la totalité du chlore.

*Méthode par le sulfate ferreux*¹. — *Lunge* la décrit de la manière suivante : On dissout le manganèse en présence d'une quantité déterminée d'un sel ferreux et l'on titre avec le bichromate ou le caméléon. On prend le titre de préférence avec du fil de fer très doux (fil de fleuriste), dans lequel on peut admettre 99,7 pour 100 de fer et qu'il vaut mieux analyser une fois pour toutes. On en dissout à chaud une quantité pesée dans un ballon muni d'une soupape en caoutchouc; la dissolution se fait toujours dans de l'acide sulfurique, parce que le sulfate ferreux se conserve mieux en solution acide que le chlorure ferreux et parce qu'il se dégage toujours, comme on sait, une petite quantité de chlore lorsqu'on titre au permanganate en présence de l'acide chlorhydrique. Cette solution refroidie, à l'abri de l'air, sert au titrage de la solution de caméléon. On dissout ensuite une deuxième quantité de fer, égale à la première, on ajoute une quantité pesée de manganèse finement pulvérisé, on porte à l'ébullition, et après refroidissement, on titre exactement comme la première fois; on emploiera pour ce titrage moins de caméléon que pour le premier et l'on pourra, d'après la différence trouvée, calculer la teneur du manganèse en peroxyde. Le mieux est de prendre environ 0,5 gr. de fil de fer, 100 gr. d'acide sulfurique étendu (une partie en poids d'acide sulfurique pour trois parties en poids d'eau) et d'ajouter ensuite 0,5 gr. de manganèse. Lorsqu'on a plusieurs analyses à faire successivement, il est plus rapide de préparer une solution de sulfate ferreux dans 20 parties d'eau avec addition d'une demi-partie d'acide sulfurique et on prélève avec une pipette des quantités égales pour la détermination du titre avec le permanganate et pour la dissolution du manganèse. On devra naturellement titrer la dissolution de caméléon avec le fer.

Au lieu d'employer pour la dissolution le ballon ordinaire muni d'une soupape en caoutchouc, on peut avantageusement fixer dans le col du ballon un bouchon traversé par un tube de verre deux fois recourbé, dont l'une des branches se termine un peu au-dessous du bouchon, tandis que l'autre, bien plus longue, plonge dans un gobelet rempli d'eau. Les traces de chlore qui pourraient accidentellement se dégager par l'action d'un peu de manganèse entraîné à la surface du liquide et qui seraient sans action sur le sulfate ferreux sont absorbées par cette eau, qui sera aspirée dans le ballon pendant le refroidissement, de telle sorte qu'elles agiraient encore sur la solution ferreuse.

Pour la *détermination des différents degrés d'oxydation du manganèse*, voyez *MOHR, Liqueurs titrées*, 2^e édit. franç., page 616, et *BALLING, Manuel de l'art de l'Essayeur*, page 556.

3^o *Quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour la décomposition du manganèse*. — *Lunge* la détermine en dissolvant une quantité pesée de manganèse dans un volume connu d'acide chlorhydrique. On opère dans un ballon qui

¹ Voyez aussi *MOHR, loc. cit.*, p. 609.

communiqué avec un réfrigérant ascendant ou mieux avec un tube d'un mètre de long fixé dans un bouchon et dans lequel tout l'acide chlorhydrique entraîné se condense et reflue dans le ballon, tandis que le chlore se dégage. Lorsque la dissolution est complètement terminée, on laisse refroidir, on étend avec de l'eau et on titre l'excès d'acide chlorhydrique avec une solution de soude caustique. On ajoute de la dissolution de soude jusqu'à ce qu'il se forme des flocons brun-rouge d'hydrate ferrique (le manganèse renferme toujours du fer), qui ne se redissolvent plus par agitation.

Stahlschmidt recommande d'opérer de la manière suivante. On pèse 4,36 gr. de manganèse finement pulvérisé et on y ajoute, dans un petit ballon en verre, 40 gr. d'acide chlorhydrique à 1,09 de densité (à 18,2 pour 100 HCl); on ferme le ballon avec un bouchon traversé par un long tube droit, on chauffe, jusqu'à ce que la dissolution du manganèse soit complète (on peut peser après décantation du liquide clair la poudre insoluble qui s'est déposée au fond du ballon et qui se compose de sulfate de baryum ou d'autres substances de la gangue). On introduit ensuite dans la liqueur étendue 2 ou 3 fragments de marbre préalablement pesés. L'acide libre dissout une quantité équivalente de carbonate de calcium; on chauffe légèrement, après avoir remplacé le bouchon, muni de son tube de verre; lorsque le dégagement gazeux a cessé, on retire les morceaux de marbre, on les dessèche et on les pèse. En même temps, on fait un autre essai dans un appareil disposé exactement comme le premier avec 40 gr. (ou 20 gr., en doublant ensuite le résultat obtenu) du même acide chlorhydrique et les fragments de marbre pesés, mais sans faire agir préalablement l'acide sur le manganèse. Lorsque l'acide est saturé, on reprend comme précédemment le poids des fragments de marbre; dans ce dernier cas, la quantité de marbre dissoute est plus considérable. A chaque centigramme de marbre dissous correspondent 7,3 milligrammes d'acide chlorhydrique. On retranche la perte de poids subie par le marbre au contact de l'acide traité par le manganèse, de la perte de poids obtenue dans le deuxième essai, et on obtient ainsi la quantité de marbre qui correspond à l'acide combiné. Pour chaque centigramme de marbre on compte 7,3 milligrammes d'acide chlorhydrique.

Exemple. — La perte de poids subie par le marbre dans le deuxième essai = 10 gr., ce qui correspond à 7,5 gr., d'acide chlorhydrique; l'acide partiellement saturé par le manganèse et ses impuretés a dissous une quantité de marbre = 1 gr., par conséquent 9 gr. de marbre ont été dissous en moins. Ils correspondent à 6,57 gr. d'acide chlorhydrique ($0,0100 : 0,0075 = 9,00 : x$). Les 4,36 gr. de manganèse ont donc exigé 6,57 gr. d'acide chlorhydrique anhydre pour leur décomposition. Supposons maintenant que l'on ait trouvé que les 4,56 gr. de manganèse ont mis en liberté 2,6 gr. de chlore. Lorsqu'on se sert du bioxyde de manganèse, l'acide chlorhydrique employé et le chlore obtenu sont dans le rapport de 73 : 33,5 (deux équivalents à un équivalent). On aurait dû, par conséquent, pour obtenir les 2,6 gr. de chlore, employer 5,54 gr. d'acide chlorhydrique anhydre (car $33,5 : 73 = 2,6 : x$), mais d'après l'essai précédent on en a employé 6,57 gr., c'est-à-dire 1,23 gr. en trop, ou bien au lieu de 100 parties d'acide chlorhydrique on en a employé 125. Lorsque le manganèse renferme des quantités notables de fer, le procédé n'est plus exact.

4° *Dosage de l'acide carbonique.* — On l'effectue d'après les méthodes connues, par exemple celle de *Frésenius* et *Will*¹. Lorsqu'il s'agit de déterminer de petites quantités, *Lunge* recommande de recevoir le gaz dans de l'ammoniaque, de précipiter l'acide carbonique par le chlorure de calcium et de titrer alcalimétriquement le carbonate de calcium.

D'après *Lunge*, on reconnaît des *traces d'acide carbonique* en délayant avec de l'eau dans un verre de montre le manganèse finement pulvérisé jusqu'à ce que l'air emprisonné soit entièrement expulsé, ajoutant un peu d'acide chlorhydrique étendu et regardant le verre de montre par la tranche. L'acide carbonique se dégage du sein du liquide sous forme de petites bulles, qu'il est impossible de confondre avec des bulles d'air.

Fabrication. Procédé de Deacon. — *Cl. Winkler* décrit de la manière suivante le procédé en usage dans la fabrique Rhenania pour l'essai du gaz à la sortie de l'appareil à chlore (d'après une communication de *Masenclever*). On aspire environ 5 litres de gaz à travers 500 C. C. de lessive caustique à 5° B.; le chlore et l'acide chlorhydrique sont absorbés. On emploie chaque fois 100 C. C. de la liqueur, d'une part pour la détermination du chlore actif, d'autre pour celle du chlore total.

Le *chlore actif* est déterminé par titrage avec une solution d'arsénite de sodium, dont 1 C. C. correspond à 0,0025 gr. de chlore.

Le *chlore total* (chlore + acide chlorhydrique) est dosé par titrage avec une solution de nitrate d'argent, dont 1 C. C. correspond également à 0,0025 gr. de chlore. Si l'on effectue ce titrage directement, on peut craindre des erreurs par suite de la formation d'acide chlorique; il est par conséquent nécessaire de réduire préalablement l'acide hypochloreux contenu dans la liqueur. On effectuera donc de préférence le dosage du chlore actif en premier lieu, on acidulera la liqueur ayant servi à ce dosage et on la titrera avec la solution d'argent, sans se préoccuper de la présence de l'acide arsénique.

100 C. C. de liquide correspondent à 1 litre de gaz; ainsi, par exemple, si l'on a employé 50 C. C. d'arsénite de sodium, 1 litre de gaz renfermera $50 \times 0,0025 = 0,125$ gr. de *chlore actif*, et si l'on a employé 100 C. C. de nitrate d'argent, le litre de gaz renfermera $100 \times 0,0025 = 0,250$ gr. de *chlore total*. Le degré de la décomposition du gaz chlorhydrique sera donnée par la proportion : $0,250 : 0,125 = 100 : x$; $x = 50$ pour 100.

De cette manière, on détermine d'abord le degré de la décomposition et le rapport qui existe dans le gaz analysé entre le chlore et l'acide chlorhydrique. Si en outre on veut connaître combien le gaz à la sortie de l'appareil de *Deacon* renferme de centièmes en volume de l'un et l'autre gaz, il faut d'abord convertir en centimètres cubes le poids trouvé de chlore actif. 1 C. C. Cl = 0,00518 gr. Les 0,125 gr. trouvés correspondront par conséquent à 59,5 C. C. Cl par litre de gaz non absorbé. On calcule ensuite la teneur du gaz en acide chlorhydrique qui a été également absorbé par la lessive caustique, tandis que les autres éléments gazeux, oxygène et azote, constituent le résidu gazeux non absorbable, que l'on a mesuré directement. La moitié du chlore trouvé existait à l'état d'acide chlorhy-

¹ FRÉSÉNIUS, *Analyse quantitative*, 4^e édition française, p. 374.

drique = $\frac{0,250}{2} = 0,125$ gr. Cl = 0,1285 gr. HCl. Un centimètre cube HCl pèse 0,00165 gr., donc 0,1285 gr. correspondent à 78,8 C. C. HCl par litre de gaz non absorbé. D'après ce qui précède, les mélanges gazeux à la sortie du décomposeur se composent de : 1000 C. C. d'oxygène et d'azote, 78,8 C. C. d'acide chlorhydrique, 59,5 C. C. de chlore; la composition centésimale en volume sera 89,44 d'oxygène et d'azote, 7,04 d'acide chlorhydrique, 3,52 de chlore.

Le dosage du chlore total peut encore servir à *déterminer la teneur centésimale en volume d'acide chlorhydrique du mélange gazeux avant la décomposition*. Les 0,250 gr. de chlore total trouvés correspondent à 0,257 gr. ou 157,6 C. C. HCl; par conséquent le mélange gazeux à l'entrée du décomposeur était formé de 1000 C. C. d'air, 157,6 C. C. d'acide chlorhydrique, ce qui correspond à une teneur de 15,61 vol. pour 100 d'acide chlorhydrique.

Il est d'usage de faire dans les calculs des abréviations qui n'exercent pas une bien grande influence sur les résultats. On arrondit le poids du centimètre cube de chlore à 0,0052 gr., celui de l'acide chlorhydrique à 0,0016 gr., et l'on s'épargne la peine de calculer le chlore total en acide chlorhydrique. En considération du faible poids atomique de l'hydrogène, on admet qu'un centimètre cube d'acide chlorhydrique pèse autant qu'un demi-centimètre cube de chlore.

Si dans le calcul de l'exemple précédent, on abrège et on arrondit les nombres comme il vient d'être dit, la teneur du mélange gazeux est représentée par les chiffres suivants :

A la sortie du décomposeur :

$$\frac{0,125 \text{ gr. Cl actif}}{0,0052} = 59,06 \text{ C. C.} = 5,49 \text{ vol. pour 100 Cl (au lieu de 5,52);}$$

$$\frac{0,125 \text{ gr. Cl actif}}{0,0016} = 78,12 \text{ C. C.} = 6,99 \text{ vol. pour 100 HCl (au lieu de 7,04).}$$

A l'entrée du décomposeur :

$$\frac{0,250 \text{ gr. chlore total}}{0,0016} = 156,25 \text{ C. C.} = 15,51 \text{ vol. pour 100 HCl (au lieu de 15,61).}$$

On néglige ordinairement les corrections de température et de pression, car l'erreur qui en résulte reste toujours constante et on peut, sans les effectuer, obtenir des résultats suffisamment concordants.

Teneur du gaz en acide carbonique. — On la détermine en faisant passer un volume connu du gaz, préalablement dépouillé d'acide chlorhydrique par lavage dans un flacon contenant de l'eau, à travers une solution ammoniacale de chlorure de baryum. L'absorption terminée, on chauffe le liquide, on filtre rapidement le carbonate de baryum et on le lave avec de l'eau bouillie, puis on le calcine directement et on le pèse ou bien on le dissout dans l'acide chlorhydrique et on le transforme en sulfate de baryum. Ou peut, d'après le poids du précipité calciné, calculer la proportion en grammes d'acide carbonique (1 gr. $\text{SO}^2.\text{O}^2\text{Ba} = 0,1888$ gr. CO^2); on effectue l'essai sur 20 litres de gaz passés dans l'aspirateur ¹.

¹ Pour déterminer de petites quantités d'acide carbonique, l'auteur disposait deux petits flacons remplis d'une solution ammoniacale de chlorure de baryum immédiatement en arrière de

Procédé Weldon pour la régénération du manganèse. — La boue est régulièrement essayée au point de vue de sa teneur en oxygène actif ou en MnO^2 , en composés basiques (ce que l'on désigne sous le nom de *base*), souvent aussi en *manganèse total* et en *acide carbonique*. Depuis peu on détermine aussi la quantité du chlorure de calcium renfermé dans la charge, car un certain excès de *chlorure de calcium* est nécessaire pour éviter la prise en masse. Pour le *contrôle de la fabrication*, on effectue souvent dans le cours de l'oxydation les mêmes essais que pour le produit fabriqué¹.

Réactifs. — 1° Une solution très concentrée et filtrée de chlorure de chaux (non titrée); 2° une solution à environ 100 gr. par litre de sulfate ferreux cristallisé, additionnée de 100 gr. d'acide sulfurique pur; 3° une solution de permanganate de potassium, de préférence demi-normale, dont 1 C. C. correspond par conséquent à 0,004 gr. d'oxygène ou 0,02175 gr. de peroxyde de manganèse; on en établit le titre avec du fil de fer fin; 4° une solution d'acide oxalique normal (63 gr. par litre); 5° une solution de soude caustique normale (31 gr. d'hydroxyde de sodium par litre).

L'appareil à dégagement (dans ce cas il est inutile d'employer un flacon laveur pour l'acide dans lequel un peu de gaz carbonique pourrait facilement être retenu). L'acide carbonique n'apparaît qu'assez longtemps après que le dégagement gazeux a commencé. Généralement il ne se forme de trouble dans le deuxième flacon qu'à la fin de l'opération, lorsqu'on fait passer un courant d'air. Le carbonate de baryum se dépose bien et se laisse rapidement filtrer, si l'on chauffe préalablement pendant quelques heures au bain-marie les flacons absorbeurs fermés par un bouchon muni d'une soupape en caoutchouc.

¹ *Lunge* a prétendu que j'avais mis en doute l'exactitude de la méthode de dosage décrite plus loin. Il ressort d'une discussion élevée à ce sujet entre *Lunge* et moi que *Lunge* a mal interprété ma pensée; je n'ai jamais employé cette méthode pour l'essai des produits de régénération au procédé *Weldon* et jamais émis d'opinion sur leur valeur. Par contre, *Pattinson* (Chem. News, XLI, 180) a récemment trouvé (ses expériences ont été confirmées par celles de *Glendinning*) que la méthode de *Lunge* pour la détermination du manganèse total donne en moyenne un résultat trop faible de 1 pour 100, parce qu'une partie du manganèse est précipitée à l'état de MnO . *Lunge* (Chem. News, XLI, 181) considère cette erreur comme permise pour des analyses de fabrication. *Weldon* (Chem. News, XLI, 207) affirme par contre que la méthode qu'il a primitivement indiquée, et qui consiste à précipiter en solution légèrement acide et à faire bouillir avec du chlorure de calcium, dont on n'ajoute que la quantité nécessaire pour déterminer une faible coloration de permanganate, fournit des résultats exacts.

Pattinson (Journal of the Chemical Society, June 1879) a trouvé que dans la détermination du manganèse total, il est bon d'ajouter du perchlorure de fer pour être certain de transformer tout le manganèse en MnO^2 . *Kessler* recommande, dans le même but, d'employer le chlorure de zinc à la place du perchlorure de fer (Zeitschr. für anal. Chem., t. XVIII, p. 16). Voici textuellement ses recommandations : On introduit dans un ballon 100 C. C. d'eau de brome (solution saturée de brome dans l'eau), 50 C. C. de chlorure de zinc (solution de 200 gr. de zinc purifié dans l'acide chlorhydrique, en évitant d'employer un excès d'acide et complétant le volume à 1 litre) et 20 C. C. d'acétate (solution de 50 gr. d'acétate de sodium dans 1 litre). On ajoute en cinq portions à peu près égales et à des intervalles de quinze minutes la solution de manganèse dont le volume peut atteindre 50 à 150 C. C., puis encore 20 C. C. d'acétate, après quoi on porte le contenu du ballon à l'ébullition, et l'on fait bouillir jusqu'à ce que l'odeur et la couleur du brome aient complètement disparu. Le précipité, que l'on détache autant que possible des parois du vase à l'aide d'une fiole à jet, est porté sur un filtre; on lave avec de l'acétate étendu (20 C. C. de la liqueur précédente étendus à un litre), pour éviter que le précipité ne traverse le filtre, et on porte le filtre avec le précipité dans le vase où se fera le titrage. Pour le procédé de *Pattinson*, voy. page 241. J. P.

Teneur en peroxyde de manganèse. — On prélève, à l'aide d'une pipette, 20 C. C. de la solution de fer, on les introduit dans un gobelet de verre, on étend avec de l'eau froide à 100 ou 200 C. C. et on prend le titre avec le caméléon; un seul titrage suffit pour toute la journée. On prend pour terme de la réaction le point où la liqueur ne se décolore plus instantanément par addition de caméléon, mais prend une teinte rose; cette coloration disparaît au bout demi-minute environ.

Une deuxième portion de 20 C. C. de solution de fer est additionnée de 10 C. C. de boue de manganèse régénéré. On prélève cette quantité à l'aide d'une pipette dans le flacon renfermant l'échantillon, après avoir préalablement fortement agité, on fait écouler le contenu de la pipette dans la dissolution de fer et on lave avec la fiole à jet, pour entraîner la boue adhérente aux parois de la pipette. La boue se dissout au bout de quelques secondes par agitation du gobelet de verre, on étend avec de l'eau et on titre au permanganate. Le nombre des centimètres cubes employés, retranché du nombre des centimètres cubes correspondant au fer, représente le peroxyde de manganèse, dont on trouve la proportion par litre en multipliant par 2,175. Il est d'usage, en Angleterre, d'exprimer la teneur en peroxyde en livres (à 453,5 gr.) par pied cube (à 28,315 lit.). A cet effet, on se sert ordinairement d'une pipette de $\frac{1}{2}$ ou 1 pouce cube de capacité et on peut alors faire usage de la formule suivante (pour 1 pied cube) : MnO^2

$$= \frac{0,02175 + 1728}{453,5} x = 0,0830 x, \text{ dans laquelle } x \text{ désigne le nombre de centi-}$$

mètres cubes de caméléon demi-normal que l'on obtient en retranchant, du nombre de centimètres cubes employés pour la fixation du titre de la dissolution de fer, le nombre de centimètres cubes employés pour le titrage du manganèse. On peut encore multiplier par 0,0624 le nombre trouvé précédemment et exprimant les grammes par litre, pour représenter le dosage en livres anglaises par pied cube.

Teneur en base. — On étend 25 C. C. d'acide oxalique normal (cette quantité est insuffisante lorsque la teneur en base est très forte) avec de l'eau à 100 C. C., on chauffe à 60 ou 80°, on ajoute 10 C. C. de boue, en observant les précautions indiquées plus haut pour le lavage de la pipette, etc., et l'on continue à chauffer jusqu'à ce que le précipité soit entièrement blanc (sans la moindre teinte jaune), ce qui se produit généralement en moins d'une minute. On reprend ensuite le titre avec une solution normale de soude caustique pour déterminer le nombre des centimètres cubes d'acide oxalique employés; comme la détermination exacte du point de neutralisation présente quelque difficulté, la réaction finale avec le tournesol n'étant pas très sensible, même lorsqu'on en ajoute une quantité assez considérable, on étend le liquide à 202 C. C. (2 C. C. correspondant au volume occupé par le précipité), on filtre à travers un filtre sec et on titre 100 C. C. du liquide filtré avec la soude; la réaction finale avec le tournesol est alors bien plus sensible. L'acide oxalique agit de la manière suivante : il se décompose d'abord avec le peroxyde de manganèse en produisant de l'oxyde manganoux et de l'acide carbonique; à chaque centimètre cube de caméléon demi-normal employé précédemment correspond $\frac{1}{2}$ C. C. d'acide oxalique normal. Cette même quantité est employée en même temps pour former, avec l'oxyde manganoux, de l'oxalate de manganèse, et une nouvelle quantité d'acide sert à la saturation des

composés basiques, oxydes de manganèse, de calcium, de magnésium, de fer, etc. Cette quantité, que l'on se propose de déterminer, se trouve en retranchant le nombre de C. C. trouvés dans le titrage du peroxyde de manganèse du nombre de C. C. d'acide oxalique employés; le reste de l'acide oxalique correspond à la base et l'on trouve le rapport cherché entre la base et le peroxyde de manganèse en divisant ce reste par la moitié du nombre de C. C. de permanganate employé (l'acide oxalique étant normal et le caméléon seulement demi-normal).

Calcul de la base. — Supposons que le titre de la solution de fer ait été trouvé égal à 28 C. C. de caméléon. Après l'addition de 10 C. C. de boue de manganèse on n'a plus employé que 11,5 C. C. de caméléon, on a donc trouvé $x = 16,5$, et la teneur de la boue est égale à 55,88 gr. de peroxyde de manganèse par litre. — Une nouvelle portion de 10 C. C. de boue a été chauffée avec 25 C. C. d'acide oxalique normal et le volume parfait à 202 C. C.; on a filtré 100 C. C. de cette liqueur; ils ont employé 1,6 C. C. de soude normale. Ce nombre doublé = 3,2 et retranché de 25 = 21,8 exprime la totalité de l'acide oxalique employé. En en retranchant 16,5 (la valeur de x) pour le peroxyde de manganèse, il reste 5,3 pour la base. Dans la proportion ($\frac{1}{2} \times 16,5 = 8,25 : 5,3 = 1 : 0,642$ le dernier nombre (0,642) exprime ce que l'on désigne par *base* dans le procédé *Weldon*.

Teneur de la boue en manganèse total. — On fait bouillir 10 C. C. de la boue avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que tout le chlore ait été chassé, on neutralise exactement l'acide libre par la soude; on porte de nouveau à l'ébullition, puis on ajoute une dissolution claire (filtrée) de chlorure de chaux jusqu'à ce que la liqueur présente une teinte rose (formation de traces de permanganate). À l'exception de cette trace insignifiante, tout le manganèse se trouve maintenant sous forme d'un précipité de peroxyde de manganèse⁴; on le recueille sur un filtre, on le lave complètement, jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne donne plus de réaction avec l'iodure de potassium, puis on dissout le précipité dans la solution acidulée de sulfate ferreux et l'on reprend le titre avec le caméléon, exactement comme pour la détermination du peroxyde tout formé dans la boue.

[On effectue aussi les essais suivants, notamment dans les usines françaises :

Muriates acides. — On détermine l'acide libre dans les muriates acides s'écoulant des stills dans les cuves à neutralisation en titrant avec une solution de soude caustique dite demi-normale, c'est-à-dire correspondant à 50 gr. d'acide sulfurique (1 C. C. = 0,057195 CHH). L'essai s'effectue sur 10 C. C. de muriate; on verse la dissolution de soude contenue dans une burette alcalimétrique, jusqu'à ce que l'hydrate manganoux précipité ne se redissolve plus par agitation du liquide. On ne doit pas employer plus de 4 à 5 degrés pour ce dosage (1° = $\frac{1}{2}$ C. C.). L'acide libre est rapporté au pourcentage en poids des muriates; la densité moyenne de ceux-ci étant admise à 1,161. L'acide anhydre (HCl) est converti par le calcul en acide hydraté à 20° B., qui renferme 50,4 pour 100 HCl.

Muriates neutralisés. — Au moment de remplir l'oxydeur, le surveillant prend le titre de ses liqueurs en manganèse total (manganèse possible); 25 C. C. de liqueur sont précipités par une dissolution concentrée de chlorure de chaux; on filtre, lave à l'eau chaude, dissout le précipité dans une solution titrée de

⁴ Voyez la note page 491.

sulfate ferreux, dont on reprend ensuite le titre par le bichromate de potassium.

Boues de déferrage. — Lorsqu'on passe au filtre-pressé les boues de déferrage qui se sont déposées dans les clarificateurs, il est bon d'y doser de temps en temps le manganèse total. A cet effet, on traite 5 ou 10 gr. de boues par l'acide chlorhydrique bouillant, la solution est filtrée et le résidu insoluble ($\text{CaSO}_4, \text{SiO}_2$) lavé par décantation. On neutralise presque complètement la solution avec du carbonate de sodium, on ajoute ensuite une dissolution concentrée d'acétate de sodium, puis du brome en excès. On laisse reposer pendant 24 heures à la température de 40 à 50°, on filtre le précipité de MnO_2 formé, on le lave à l'eau chaude, on le dissout dans une solution titrée de sulfate ferreux et on titre par le permanganate. La proportion de MnO_2 ne doit pas dépasser 2 à 3 pour 100 de la boue humide.

Chlorures liquides. — On surveille la fabrication du chlorure de chaux liquide à l'aide d'observations thermométriques et aréométriques. La température du liquide ne doit jamais dépasser 32° et sa densité 14 à 15°. Le chlorure de chaux liquide doit être parfaitement limpide, légèrement coloré en vert d'eau, sans la moindre teinte rosée ou jaunâtre.] K.

Produit. Chlorure de chaux. — Le chlorure de chaux renferme encore généralement de l'hydroxyde et du carbonate de calcium et quelques impuretés provenant de la chaux employée à la fabrication. — Parmi les nombreuses méthodes de détermination de la teneur qui ont été proposées et dont un grand nombre ont été décrites par *Frésenius*¹, deux seulement (qui reposent sur la même réaction) sont d'un emploi général : celle de *Gay-Lussac*, qui est la plus ancienne, et celle de *Penot*. La première est employée en France, la seconde dans les autres pays.

Pour cette raison, ces deux méthodes sont seules décrites dans ce qui va suivre, avec les modifications que *Lunge* leur a fait subir pour les introduire dans la pratique.

La *méthode de Gay-Lussac*, qui repose sur ce principe, que le chlore libre transforme l'acide arsénieux en acide arsénique : $\text{As}(\text{OH})_3 + 2 \text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{AsO}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$, donne des résultats très différents selon la concentration et la quantité de l'acide en excès ; le chlore et l'acide arsénieux pouvant exister simultanément en solution étendue, la décoloration de l'indigo (que l'on emploie comme indicateur) n'est pas un indice de la transformation complète de l'acide arsénieux ; de plus, comme l'indigo est toujours partiellement détruit à l'endroit où tombe la dissolution de chlore, l'intensité de la couleur diminue progressivement et il est difficile de reconnaître la fin de l'opération. Tous ces inconvénients sont évités par la méthode de *Penot*.

La méthode de *Gay-Lussac* donne la quantité de litres de gaz chlore que peut fournir un kgr. du chlorure de chaux essayé ; ce nombre exprime les *degrés Gay-Lussac*. Les résultats obtenus à l'aide de la méthode de *Penot* (comme dans toutes les autres) indiquent la quantité pour 100 en poids de chlore contenue dans la matière essayée.

¹ *Analyse quantitative*, 4^e édition française, p. 865.

La table suivante, due à *Pattinson*¹, donne le rapport entre les degrés *Gay-Lussac* et les degrés centésimaux de *Penot*, le poids moléculaire du chlore étant 35,46, le poids d'un litre d'hydrogène = 0,08961 gr. à 0° et 760 m. m. de pression, ce qui donne pour le poids du litre de chlore gazeux = 3,17765 gr.

DEGRÉS français (<i>Gay-Lussac</i>)	CHLORE pour cent (<i>Penot</i>)	DEGRÉS français (<i>Gay-Lussac</i>)	CHLORE pour cent (<i>Penot</i>)	DEGRÉS français (<i>Gay-Lussac</i>)	CHLORE pour cent (<i>Penot</i>)
65	20,02	85	27,01	107	34,00
64	20,34	86	27,55	108	34,52
65	20,65	87	27,65	109	34,64
66	20,97	88	27,96	110	34,95
67	21,29	89	28,28	111	35,27
68	21,01	90	28,60	112	35,59
69	21,95	91	28,92	115	35,91
70	22,24	92	29,25	114	36,22
71	22,56	93	29,55	115	36,54
72	22,88	94	29,87	116	36,86
73	23,20	95	30,19	117	37,18
74	23,51	96	30,51	118	37,50
75	23,83	97	30,82	119	37,81
76	24,15	98	31,14	120	38,13
77	24,47	99	31,46	121	38,45
78	24,79	100	31,78	122	38,77
79	25,10	101	32,09	125	39,08
80	25,42	102	32,41	124	39,40
81	25,74	103	32,73	125	39,72
82	26,06	104	33,05	126	40,04
83	26,37	105	33,36	127	40,36
84	26,69	106	33,68	128	40,67

Pratique des analyses (chlorométrie). — Pour toutes les analyses de chlorure de chaux on ne doit pas, comme on sait, employer la solution claire du chlorure, mais prélever un échantillon du liquide trouble et bien agité préalablement. Comme dans la pratique on emploie presque dans tous les cas la solution limpide, il ne faudra pas rapporter à cette solution la valeur trouvée dans l'essai du chlorure. Une dissolution claire de chlorure de chaux ne se comporte vraisemblablement pas comme une dissolution renfermant des particules solides en suspension; par conséquent, l'essai ne fournira pas de données certaines pour les consommateurs.

Méthode de Gay-Lussac. — Elle repose sur ce fait que 198 parties en poids d'acide arsénieux (As_2O_3) sont transformées par 142 parties en poids de chlore ($4Cl$) en acide arsénique ($As_2O_5 + 4H_2O$); en d'autres termes, un litre de chlore à 0°

¹ Chem. News, t. XIX, p. 111.

et 760 m. m. de pression, pesant dans ces conditions 3,17544 gr., oxyde 4,425 gr. As^2O^5 . Par conséquent, cette quantité d'acide arsénieux sera oxydée par un volume déterminé d'une solution de chlore correspondant exactement à un litre de chlore gazeux. On prépare donc une solution normale de 4,425 gr. d'acide arsénieux pur, que l'on fait digérer à chaud avec de l'acide chlorhydrique et environ 700 C. C. d'eau, jusqu'à dissolution complète et dont on parfait le volume, après refroidissement, exactement à un litre. On pèse 10 gr. du chlorure de chaux à essayer, on les délaye avec un peu d'eau dans un mortier en porcelaine jusqu'à obtention d'une bouillie homogène, que l'on fait tomber dans un flacon d'un litre et que l'on étend jusqu'au trait de jauge. On prélève à l'aide d'une pipette 10 C. C. de la solution arsénieuse, on les colore en bleu avec quelques gouttes d'indigo (acide sulfindigotique) et l'on verse à l'aide d'une burette le lait de chlorure jusqu'à ce que la coloration bleue ait disparu. Tant qu'il y a de l'acide arsénieux libre, il s'empare du chlore dégagé, de telle sorte que la solution d'indigo n'est décolorée que lorsque la dernière trace d'acide arsénieux a été oxydée. Le volume de la solution de chlorure de chaux employée correspond aux 10 C. C. de chlore nécessaires pour l'oxydation de la solution arsénieuse. Si l'on divise le nombre 4000 par le nombre de C. C. de la dissolution de chlorure de chaux employée, on obtient le nombre de litres de chlore gazeux que peut fournir un kgr. du chlorure de chaux essayé.

Méthode de Penot. — On titre avec une solution alcaline d'acide arsénieux (tandis que le titrage par la méthode de *Gay-Lussac* s'effectue en solution acide), et l'on évite ainsi tout dégagement de chlore ; en outre, le papier à l'iodure de potassium amidonné, employé comme indicateur, ne présente aucun des inconvénients de la dissolution d'indigo.

On prépare une dissolution titrée en dissolvant $\frac{1}{30}$ mol. = 4,95 gr. d'acide arsénieux pur pulvérisé dans 4 fois son poids de carbonate ou de bicarbonate de sodium pur et environ 200 gr. d'eau bouillante. Ni le carbonate de sodium, ni l'acide arsénieux ne doivent contenir de composés oxydables du soufre pour que la liqueur se conserve bien ; on essaie l'acide arsénieux (qui du reste se trouve à l'état de pureté dans le commerce, au moins en variété porcelanique) en sublimant un échantillon entre deux verres de montre ; le sulfure d'arsenic rouge ou jaune se sublime en premier lieu et se reconnaît facilement ; un échantillon chauffé sur une lame de platine doit aussi se volatiliser totalement. Lorsque l'acide arsénieux est complètement dissous dans la solution bouillante de soude, on étend le volume à un litre ; s'il restait un résidu, qui naturellement ne doit être que minime, il faudrait filtrer préalablement. La solution se conserve pendant plusieurs années, même dans des flacons incomplètement remplis. — On prépare ensuite le papier à l'iodure de potassium amidonné en faisant bouillir un peu d'amidon avec 100 fois son poids d'eau, filtrant, ajoutant un peu d'iodure de potassium pur et imprégnant avec cette solution du papier à filtrer suédois ou tout autre papier à filtrer épais. Il vaut mieux préparer ce papier fraîchement pour chaque opération ; on emploie une solution d'amidon rendue inaltérable par l'addition de sel marin, de chlorure de zinc, etc. ; on additionne quelques C. C. de cette solution de quelques grains d'iodure de potassium et l'on imbibe avec cette solution répandue sur une assiette en porcelaine du papier à filtrer ordi-

naire. La réaction est bien plus sensible sur le papier humide que sur le papier sec. Le même papier peut servir pour de nouveaux essais, si on le conserve à l'abri de la poussière; les taches d'iode disparaissent au bout de quelques heures et on peut de nouveau employer le papier, après l'avoir humecté à l'aide de la fiole à jet.

Pour faire un essai, on prépare une solution de chlorure de chaux comme dans le procédé de *Gay-Lussac*; il n'est pas prudent d'employer de l'eau tiède, car les solutions chaudes de chlorure de chaux se décomposent rapidement. *Mohr* recommande de se servir pour le délayage du chlorure de chaux d'un flacon dans lequel on agite la liqueur avec de petites sphères en verre; mais dans ce cas on obtient plus difficilement un lavage complet que lorsqu'on se sert d'un mortier en porcelaine. *Lunge* se sert d'une dissolution normale de 7,100 gr. de chlorure de chaux dans un litre; on en emploie 50 C. C. = 0,555 gr. pour chaque opération. Si ces 50 C. C. renfermaient 100 pour 100 de chlore, on devrait employer 100 C. C. de la solution arsénieuse à $\frac{1}{40}$ mol. As^3O_5 ; le nombre des C. C. réellement employés de la solution arsénieuse indique par conséquent, sans autre calcul, combien le chlorure de chaux renferme de chlore actif pour cent. On prélève à l'aide d'une pipette 50 C. C. de la dissolution de chlorure de chaux, on les introduit dans un gobelet de verre et on fait écouler d'une burette de la solution arsénieuse en moindre quantité qu'on ne pense devoir en employer; on porte ensuite une goutte de la liqueur sur le papier à l'iodure de potassium amidonné humide. Selon que la coloration bleue ou rouge brun (lorsqu'il y a encore un grand excès de chlorure de chaux) est plus ou moins intense, on fait écouler une plus grande quantité de solution arsénieuse, jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur ne produise plus de taches sur le papier réactif. Avec un peu d'exercice, 4 à 5 essais suffisent pour titrer exactement à une goutte près (à $\frac{1}{10}$ ou même à $\frac{1}{20}$ pour 100 près).

Mohr a modifié la méthode de *Penot*, qui est généralement en usage comme elle a été primitivement décrite, en ce sens qu'il ajoute immédiatement un excès de solution arsénieuse, ensuite un peu de solution d'amidon, et qu'il reprend ensuite le titre avec une solution d'iode équivalente (contenant 12,7 gr. d'iode et environ 25 gr. d'iodure de potassium par litre). On évite ainsi les essais à la touche, mais il faut avoir à sa disposition deux liqueurs titrées au lieu d'une.

CHAPITRE IX

ENGRAIS COMMERCIAUX

1. GÉNÉRALITÉS.

La valeur vénale des différents engrais commerciaux qu'il s'agit de déterminer par l'analyse chimique, dépend de leur teneur en *acide phosphorique*, en *azote* et en *oxyde de potassium (potasse)*, la forme sous laquelle ces éléments des plantes se trouvent combinés étant prise en considération; l'analyse des engrais livrés par le commerce peut par conséquent se borner à une détermination quantitative de leur teneur en ces trois éléments et à la recherche de la forme sous laquelle ces éléments sont combinés. La détermination de la teneur en humidité ou de la teneur en sable, en cendre, etc., n'a qu'une valeur secondaire et est rarement effectuée. De même, dans l'analyse des *matières premières* employées dans l'industrie des engrais, le dosage de l'acide phosphorique, de l'azote et de l'oxyde de potassium est ce qu'il y a de plus important; la détermination simultanée de quelques éléments accessoires ayant une certaine influence sur la valeur de la matière brute, comme par exemple le peroxyde de fer, l'oxyde d'aluminium (alumine) et les carbonates des différents phosphates, n'offre que rarement de l'importance.

En ce qui concerne l'expression des résultats de l'analyse, on a l'habitude, dans le commerce des engrais, d'indiquer la teneur en acide phosphorique calculée sous forme d'anhydride phosphorique (P^2O^5) ou, lorsqu'il s'agit de phosphates bruts, sous forme de phosphate de calcium tribasique ($\text{Ca}^3\text{P}^2\text{O}^8$), la teneur en azote sous forme d'azote élémentaire (Az) et la teneur en potasse sous forme d'oxyde de potassium (K^2O), et ces teneurs se rapportent non pas à la substance desséchée, mais (à moins d'une indication contraire) à la substance avec une teneur en eau déterminée.

Préparation d'un échantillon moyen pour l'analyse. — Si la matière à analyser est en *gros morceaux* (phosphorites, os, cuir, etc.) ou si elle est mélangée avec de grosses masses compactes (guano du Pérou), il faut d'abord en prendre dans différents endroits du tas une grande quantité, qui, suivant le volume de la masse à essayer, peut s'élever à 25, 50, 100, et même quelquefois jusqu'à 500 kgr., et qu'ensuite on pulvérise et on tamise en se servant de dispositifs appropriés. La substance pulvérisée et bien mêlée est étendue uniformément sur une surface plane, puis avec une cuiller ou un autre ustensile con-

venable et dans des points aussi nombreux que possible, on prend de petites quantités de la substance, jusqu'à qu'on en ait un poids de 500 gr. environ, on mêle les échantillons dans un mortier et l'on introduit l'échantillon moyen ainsi obtenu dans un vase en verre sec, que l'on bouche avec soin.

Pour prendre des échantillons moyens de produits *moulus* et *tamisés*, qui se trouvent en grands tas ou sont enfermés dans des sacs, on a coutume de se servir d'une sonde (fig. 119, page 463), sorte de cuiller en fer en forme de gouttière, large de 3 à 4 cm. et longue de 60 environ, dont une extrémité se termine en pointe, tandis que l'autre est munie d'une poignée. On plonge la sonde dans le tas ou dans le sac jusqu'à la poignée, on la fait tourner plusieurs fois, puis on la retire lentement pour la vider dans un vase convenable, et on recommence cette opération dans différents points du tas ou dans les différents sacs, autant de fois que cela paraît nécessaire pour obtenir un échantillon moyen. Plus est gros le tas à essayer ou plus est grand le nombre des sacs, plus sont volumineux les grains dont se compose la matière ou moins celle-ci est homogène, plus il faut prendre d'échantillons et plus il faut distribuer uniformément sur la masse les points où l'on effectue chaque prise. A l'aide de pareilles sondes, on peut non seulement prendre dans les différents sacs ou dans différents points du tas des quantités à peu près égales, mais encore prélever celles-ci dans les différentes couches dont se compose la substance. Lorsqu'il s'agit d'analyser de très grandes quantités d'engrais s'élevant à plus de 50 000 kgr., il est absolument indispensable de préparer plusieurs échantillons moyens et d'analyser ceux-ci séparément.

Avant de procéder à l'analyse, il faut encore, dans la plupart des cas, soumettre à une autre opération préliminaire l'échantillon moyen obtenu comme il vient d'être dit. Si la substance n'est pas en poudre très fine et homogène, mais si elle est mélangée avec de gros morceaux, comme c'est le cas pour les sels de potasse, les sels ammoniacaux, les superphosphates, on sépare les parties grossières des plus fines à l'aide d'un tamis en fer-blanc muni de trous d'environ 1 mm. 1/2 de diamètre, on broie le résidu dans un mortier jusqu'à ce qu'il ait atteint la finesse de la poudre qui a traversé le tamis, et ensuite on le mêle avec celle-ci avec le plus grand soin. On rencontre quelquefois des superphosphates qui deviennent gras lorsqu'on les broie; ce qu'il y a de mieux en pareil cas, c'est de désagréger les parties prises en masse à l'aide d'une douce pression et d'employer pour l'analyse une quantité de matière un peu plus grande, au lieu de transformer l'échantillon en une pâte compacte par une forte pression et broyage. Si l'échantillon d'engrais est une poudre d'os grossière ou une autre matière dure à gros grains, on réduit la substance en poudre à l'aide d'un petit moulin à main et on la mêle avec soin; dans beaucoup de cas, il est alors nécessaire de pulvériser encore plus finement dans un mortier une petite portion de la matière, afin d'obtenir un échantillon convenable pour l'analyse.

Préparation des solutions et des liqueurs titrées les plus employées.

1. *Solution concentrée de molybdène (pour les précipitations).* — On met dans une capsule en porcelaine 150 gr. de molybdate d'ammonium réduit en poudre, on ajoute un demi-litre d'eau, on fait dissoudre à chaud, on ajoute encore un demi-litre d'eau et l'on verse la dissolution dans un litre d'acide azotique à 1,2

de densité (l'acide ne doit pas être versé dans la solution molybdique). Lorsque la solution a séjourné pendant quelques jours dans un lieu chaud, on la décante, si c'est nécessaire, et on la conserve à l'abri de la lumière.

2. *Solution étendue de molybdène (pour les lavages)*. — On mélange un volume de la solution concentrée de molybdène avec trois volumes d'eau distillée.

3. *Mixture de magnésie*. — Sur 110 gr. de chlorure de magnésium cristallisé et 140 gr. de chlorure d'ammonium on verse 700 C. C. d'ammoniaque liquide (à 8 pour 100 AzH^3) et 1500 C. C. d'eau; après un repos de plusieurs jours, on filtre la dissolution.

4. *Solution d'acétate de sodium*. — On dissout dans l'eau, en ajoutant 40 C. C. d'acide acétique (à 35 pour 100 ou à 1,045 de densité), 100 gr d'acétate de sodium cristallisé, on étend la solution à 1 litre et l'on filtre.

5. *Solution titrée de phosphate de calcium* pour la fixation du titre de la solution d'urane. — Dans un ballon d'un litre on introduit environ 5 gr. de phosphate de calcium tribasique, que l'on dissout dans une quantité exactement suffisante d'acide azotique. On étend cette dissolution à un litre avec de l'eau distillée, on filtre et dans trois volumes du liquide filtré de chacun 50 C. C. on détermine la teneur en acide phosphorique à l'aide de la méthode par le molybdate d'ammonium (page 502). 150 C. C. de solution de molybdène sont nécessaires pour la précipitation. On prend pour titre de la solution la moyenne des résultats obtenus (dont la plus grande différence ne doit pas s'élever à 1 miligramme d'acide phosphorique).

6. *Solution titrée d'urane*. — On dissout dans environ 2 litre 1/2 d'eau, en ajoutant 15 C. C. d'acide acétique (à 35 pour 100 ou à 1,045 de densité) 100 gr. d'acétate d'urane réduit en poudre fine; on abandonne la solution à elle-même pendant quelques jours et on la filtre. Pour fixer le titre de cette solution, on introduit dans un ballon d'Erlenmeyer 50 C. C. de la solution titrée de phosphate de calcium (n° 5), on ajoute 10 C. C. de solution d'acétate de sodium (n° 4) et l'on titre avec la solution d'urane, comme il est indiqué page 504. On recommence cette expérience, en opérant avec le plus grand soin, jusqu'à ce qu'on obtienne un résultat absolument sûr et exact. La solution d'urane est ensuite étendue avec une quantité d'eau distillée suffisante pour que 1 C. C. corresponde à 0,005 gr. Ph^2O^5 . Lorsqu'on a essayé la solution d'urane ainsi étendue en titrant de nouveau avec soin la solution de phosphate de calcium et que l'on a trouvé sa valeur chimique exactement égale au titre : 1 C. C. = 0,005 gr. Ph^2O^5 , on la met dans des flacons bouchés, que l'on conserve à l'abri de la lumière.

7. *Solution concentrée de citrate d'ammonium*. — Dans un ballon d'un demi-litre on introduit 100 gr. d'acide citrique cristallisé avec environ 100 C. C. d'eau et à peu près 120 C. C. d'ammoniaque liquide (à 8 pour 100 AzH^3) et l'on fait dissoudre l'acide. On verse la solution, en lavant le ballon, dans un gobelet de verre, on neutralise exactement avec de l'ammoniaque liquide, puis on reverse le liquide, en lavant le gobelet, dans le ballon, qu'on remplit avec de l'eau distillée jusqu'à la marque, on agite, on filtre et l'on conserve dans un lieu frais dans des flacons complètement remplis et d'une capacité d'environ 150 C. C.

8. *Solution étendue de citrate d'ammonium (pour les lavages)*. — On mélange

1 volume de la solution concentrée de citrate d'ammonium avec 2 volumes d'eau distillée.

9. *Solution titrée de carbonate de sodium (pour la fixation du titre de l'acide sulfurique)*. — Dans un creuset de platine on fond 13,2 gr. à 13,5 gr. de carbonate de sodium anhydre pur (obtenu en faisant cristalliser plusieurs fois du carbonate de sodium pur du commerce, ou bien en calcinant du bicarbonate de sodium pur), on laisse refroidir dans l'exsiccateur et l'on pèse. On met ensuite le creuset dans une capsule en porcelaine, on l'arrose avec de l'eau distillée, on verse la dissolution dans un ballon d'un litre, on lave bien la capsule et l'on remplit le ballon jusqu'à la marque. On verse ensuite 50 C. C. de cette dissolution dans une capsule hémisphérique en porcelaine, pesée avec un couvercle, on évapore au bain-marie, on dessèche au bain d'air en élevant peu à peu la température, enfin on couvre la capsule et on chauffe au rouge intense avec précaution sur une flamme d'alcool, puis on laisse refroidir dans l'exsiccateur, on pèse rapidement, on calcine de nouveau, on laisse refroidir et l'on pèse encore. Si la teneur de la solution en carbonate de sodium trouvée dans cette expérience concorde assez exactement avec celle qui résulte de la quantité dissoute de sel, on la considère comme le titre de la solution.

10. *Acide sulfurique titré (acide demi-normal)*. — Avec de l'eau distillée on étend à 1 litre environ 30 gr. d'acide sulfurique concentré pur, on laisse refroidir le liquide jusqu'à 17°,5 et l'on fixe le titre de la manière suivante. Dans une capsule en porcelaine on verse 20 C. C. de l'acide sulfurique, on ajoute quelques gouttes de solution de coralline et l'on titre avec une solution de soude exempte d'acide carbonique, contenant par litre environ 20 gr. d'hydroxyde de sodium; on note le nombre des centimètres cubes de solution de soude qui ont été employés. Maintenant, avec une pipette, on mesure dans un ballon 50 C. C. de solution titrée de carbonate de sodium (n° 9), que l'on colore avec de la coralline, et l'on ajoute une quantité mesurée et en excès (environ 30 C. C.) de l'acide sulfurique dont le titre doit être déterminé, on chauffe à l'ébullition et l'on titre jusqu'à coloration rouge avec la solution de soude employée précédemment. Lorsque, après avoir recommencé plusieurs fois l'expérience, on est sûr du résultat, on calcule le titre de l'acide sulfurique de la manière suivante : Supposons, par exemple, que l'on ait employé 21,4 C. C. de lessive de soude pour la saturation de 20 C. C. d'acide sulfurique, que l'on ait en outre ajouté 50 C. C. d'acide sulfurique aux 50 C. C. de la solution titrée de carbonate de sodium et que l'on ait employé pour le titrage de l'acide en excès 9 C. C. de lessive de soude; ces 9 C. C. de lessive de soude ($21,4 : 20 = 9 : x : x = 8,41$) correspondent à 8,41 C. C. d'acide sulfurique, qui doivent être retranchés des 50 C. C. d'acide. 50 C. C. de la solution de carbonate de sodium ont par conséquent été saturés par ($50 - 8,41 = 41,59$) 21,59 C. C. d'acide sulfurique. Si maintenant il y a, par exemple, 0,650 gr. $\text{CO}(\text{ONa})_2$, dans 50 C. C. de la solution de carbonate de sodium, il en résulte que 0,4906 gr. SO^2 sont contenus dans 21,59 C. C. d'acide sulfurique. Pour transformer l'acide sulfurique en acide demi-normal (contenant dans 20 C. C. 0,400 gr. SO^2), il faut par suite étendre avec de l'eau chaque volume de 21,59 C. C. de cet acide à 24,53 C. C. ($0,40 : 20 = 0,4906 : x ; x = 24,53$) ou bien ajouter à chaque litre d'acide 156,2 C. C. d'eau.

Avec l'acide étendu d'après le calcul précédent, on effectue un nouveau titrage, et si c'est nécessaire on rectifie le titre en ajoutant de l'eau ou de l'acide, de façon que 20 C. C. contiennent exactement 0,400 gr. SO^5 .

11° *Solution titrée de soude* ($\frac{1}{4}$ normale). — On dissout dans 1 litre d'eau distillée 41 gr. d'hydroxyde de sodium pur, exempt d'acide carbonique. Pour fixer le titre de cette dissolution, on verse dans une capsule en porcelaine 20 C. C. d'acide sulfurique demi-normal, on ajoute quelques gouttes de solution de coralline et l'on titre avec la solution de soude jusqu'à coloration rouge. On étend ensuite la solution de soude avec de l'eau distillée, de façon que 40 C. C. de cette liqueur correspondent exactement à 20 C. C. de l'acide demi-normal. En répétant plusieurs fois le titrage, on vérifie l'exactitude du titre de la solution de soude et, si c'est nécessaire, on le corrige en ajoutant de l'eau ou de la soude. La lessive de soude doit être conservée à l'abri du contact de l'acide carbonique.

12° *Lessive de soude bromée*. — On dissout dans l'eau 80 gr. d'hydroxyde de sodium. On refroidit la dissolution en plongeant le vase dans l'eau froide, on étend à 1 litre, on mélange avec 20 C. C. de brome, on agite fortement et on refroidit de nouveau. On conserve la lessive bromée à l'abri de la lumière dans des flacons bien bouchés.

13° *Solution de platine*¹ (100 C. C. = 5 grammes Pt). — Dans un petit ballon on chauffe à environ 80° une partie de platine métallique avec 7 à 8 parties d'acide chlorhydrique à 1,2 de densité et l'on ajoute environ 40 gouttes d'acide azotique concentré. Lorsque la réaction (qui est très-vive, si l'on se sert de mousse de platine) est terminée, on ajoute encore goutte à goutte de l'acide azotique, on laisse la réaction se produire et l'on recommence ainsi, jusqu'à ce que tout le platine soit dissous (à l'exception d'un léger résidu composé de matières étrangères). Il ne faut pas employer plus de 1 partie $\frac{1}{2}$ d'acide azotique. On filtre la solution refroidie dans une capsule en porcelaine, on lave le filtre avec de l'eau et l'on évapore la solution au bain-marie, jusqu'à ce que le résidu puisse se solidifier en se refroidissant. On mélange ce résidu avec 25 à 50 C. C. d'acide chlorhydrique (afin de décomposer l'acide azotique qui peut encore être présent), on évapore de nouveau au bain-marie, et maintenant on reprend le résidu avec de l'eau distillée, puis on évapore de nouveau au bain-marie, en répétant ces opérations tant qu'il se dégage des vapeurs acides. Maintenant on dissout dans l'eau distillée le résidu exempt d'acide, on filtre, on étend le liquide filtré avec une quantité d'eau suffisante pour obtenir 46 à 48 C. C. de liquide par chaque gramme de platine dissous, on détermine ensuite la teneur de cette dissolution en platine métallique, et à cet effet on en évapore 5 C. C. dans un creuset en porcelaine, on calcine et on pèse le résidu, puis on mélange la solution de platine avec une quantité d'eau suffisante pour que 100 C. C. renferment 5 grammes de platine. La solution de platine, évaporée au bain-marie, doit laisser un résidu se dissolvant complètement dans l'alcool absolu en un liquide clair, et elle ne doit pas être colorée en rougeâtre (présence de protochlorure de platine).

Méthodes analytiques. — I. Dosage de l'acide phosphorique.

1° *Méthode par le molybdate d'ammonium*. — Si l'on mélange la solution aqueuse

¹ Voyez pages 432 et 519.

ou acide d'un phosphate avec une solution azotique de molybdate d'ammonium en assez grand excès, de façon que 50 parties d'acide molybdique se trouvent en présence de 1 partie d'acide phosphorique, on obtient dans l'espace d'une demi-heure, en chauffant le mélange à 70 ou 80°, un précipité jaune, contenant tout l'acide phosphorique sous forme de phosphomolybdate d'ammonium. En dissolvant ce précipité jaune dans l'ammoniaque liquide et précipitant la solution avec une solution de chlorure de magnésium contenant du chlorure d'ammonium, on peut le transformer en phosphate ammoniac-magnésien, qui par calcination se convertit en pyrophosphate de magnésium, que l'on pèse et avec le poids duquel on calcule la teneur en acide phosphorique.

Pratique de l'analyse. — Dans une capsule en porcelaine on mesure 25 à 50 C. C. de la solution d'acide phosphorique à essayer, qui doit contenir 0,1 gr. ou 0,2 gr. au plus d'acide phosphorique, on mélange avec 100 à 200 C. C. de solution molybdique, on chauffe au bain-marie ou sur une flamme à 70 ou 80°, puis on abandonne le mélange à lui-même pendant une demi-heure. Ce temps écoulé, on aspire à l'aide d'une petite pipette quelques centimètres cubes du liquide clair, qu'on fait couler dans un petit tube à essais, puis on ajoute un égal volume de solution molybdique et l'on chauffe à 60 ou 70°. Si le liquide se colore en jaune et se trouble, on le reverse dans la capsule, on ajoute encore de la solution molybdique, on chauffe de nouveau et on laisse reposer pendant une demi-heure. Dès qu'un échantillon du mélange reste clair lorsqu'on le chauffe avec son volume de solution molybdique, on verse le contenu de la capsule sur un filtre sans plis et on lave le précipité jaune avec de la solution molybdique étendue (il n'est pas nécessaire de faire tomber tout le précipité sur le filtre).

Maintenant on place la capsule en porcelaine sous l'entonnoir, on perce le filtre avec un fil de platine, puis on fait tomber le précipité dans la capsule avec de l'ammoniaque liquide à 2,5 pour 100 en lavant le filtre avec soin, on le dissout en agitant avec une baguette de verre, on verse cette dissolution dans un gobelet de verre en lavant la capsule avec de l'ammoniaque liquide à 2,5 pour 100, et l'on ajoute de cette dernière une quantité suffisante pour que le volume de la solution s'élève à environ 100 C. C. Maintenant on verse goutte à goutte, par chaque quantité de 0,10 gr. d'acide phosphorique (dont on évalue approximativement la proportion d'après le volume du précipité molybdique), 10 C. C. de mixture de magnésie en agitant constamment et l'on met de côté le gobelet de verre pendant 5 ou 4 heures, après l'avoir couvert avec une plaque de verre. On filtre ensuite sur un filtre sans plis dont on connaît la teneur en cendre et on lave le précipité avec de l'ammoniaque liquide à 2,5 pour 100, jusqu'à ce qu'un échantillon du liquide filtré, acidifié avec de l'acide azotique et mélangé avec de la solution d'argent, ne donne plus la réaction du chlore. On dessèche le filtre avec le précipité et on en sépare celui-ci pour l'introduire dans un creuset en platine; on brûle le filtre à part, on ajoute la cendre dans le creuset et on chauffe ce dernier d'abord doucement et ensuite on élève peu à peu la température jusqu'au rouge, que l'on maintient pendant 10 minutes en inclinant le creuset, afin de favoriser l'accès de l'air; on laisse refroidir, on humecte le contenu du creuset s'il n'est pas complètement blanc, avec quelques gouttes d'acide azotique, on chauffe avec précaution, enfin

on calcine pendant 5 minutes en activant la flamme à l'aide du soufflet, on laisse refroidir dans l'exsiccateur et l'on pèse.

Cette méthode, dont la valeur consiste surtout en ce qu'elle peut être employée même en présence d'alumine et d'oxyde de fer, donne des résultats très précis, si l'on procède d'après les règles précédentes et surtout si l'on observe les précautions suivantes¹.

a. La solution d'acide phosphorique à précipiter par l'acide molybdique ne doit contenir ni acide tartrique, ni oxalate d'ammonium, ni citrate d'ammonium (*König*) et pas trop d'acide chlorhydrique libre ou de chlorures métalliques. — *b.* Il ne faut pas précipiter avec la solution molybdique plus 0,10 à 0,20 gr. tout au plus d'acide phosphorique, et il faut faire en sorte que la concentration de la solution d'acide phosphorique soit telle que cette quantité se trouve contenue dans 25 à 50, ou tout au plus dans 100 C. C. — *c.* Il ne faut pas employer pour la précipitation de 0,40 gr. d'acide phosphorique moins de 100 C. C. de la solution molybdique préparée comme il a été dit précédemment (page 499). Le précipité jaune n'est complètement insoluble que dans un aussi grand excès d'acide molybdique. — *d.* Pour précipiter 0,40 gr. d'acide phosphorique, il faut employer aussi exactement que possible 10 C. C. de mixture de magnésie. Une quantité plus grande ou plus petite nuit à l'exactitude des résultats. — *e.* Il ne faut pas employer une mixture de magnésie préparée avec du sulfate de magnésium. — *f.* Il ne faut pas chauffer le liquide mélangé avec la mixture de magnésie. — *g.* Il faut arrêter le lavage du phosphate ammoniaco-magnésien dès que la réaction du chlore n'est plus sensible, parce que le précipité, il est vrai difficilement soluble dans l'ammoniaque liquide étendue, n'y est cependant pas complètement insoluble². — *h.* La calcination finale ne doit pas être interrompue, parce que au rouge faible des traces d'acide molybdique peuvent rester dans le précipité.

2° Méthode par l'acétate d'urane. — Cette méthode est basée sur les réactions suivantes : L'acétate d'urane donne, dans les solutions d'acide phosphorique ne contenant pas d'autre acide libre que l'acide acétique, un précipité de phosphate d'urane (de phosphate d'urane et d'ammonium en présence de sels ammoniacaux), et un excès d'acétate d'urane peut être reconnu avec une grande précision par une addition de quelques gouttes d'une solution de ferrocyanure de potassium, ce dernier donnant naissance avec les sels solubles d'urane (mais non avec le phosphate d'urane insoluble, c'est-à-dire avec le phosphate d'urane et d'ammonium) à du ferricyanure d'urane brun rouge.

Pratique de l'analyse. — Dans un ballon d'*Erlenmeyer* d'environ 125 C. C. de capacité, on mesure 50 C. C. de la solution d'acide phosphorique à essayer, qui peuvent contenir jusqu'à 0,12 gr. d'acide phosphorique, puis on ajoute 10 C. C. de la solution d'acétate de sodium préparée comme il a été dit précédemment et ensuite une quantité de solution titrée d'urane correspondant à peu près à la teneur en acide phosphorique supposée, et on chauffe à 80 ou 90°. Maintenant, à l'aide d'une petite baguette de verre terminée par un petit bouton de 7 à 8 milli-

¹ On consultera avec fruit le travail très important de *Märcker*, publié dans *Frésenius, Zeitschrift für anal. Chem.*, t. XII, p. 257, ainsi que celui de *M. Fleischer* et *K. Müller*, in *Journ. für Landw.*, 1874, p. 96.

² Des expériences exactes manquent encore sur ce point.

mètres de diamètre, que l'on plonge dans le liquide, on prélève de ce dernier un petit échantillon, puis on étend celui-ci sur une soucoupe de porcelaine blanche de façon à former un cercle de 1 centimètre de diamètre, et au milieu de ce cercle on dépose une goutte de solution saturée de ferrocyanure de potassium fraîchement préparée. Si le mélange renferme une trace d'acétate d'urane en excès, la goutte de solution de ferrocyanure de potassium produit une tache rougeâtre, qui se détache avec une grande netteté sur la porcelaine blanche et qui est limitée par le liquide ambiant à peu près incolore. Si la goutte de solution de prussiate de potasse ne produit pas encore de coloration, on continue à ajouter de la solution ($\frac{1}{2}$ C. C. seulement à chaque fois) et après chaque addition on essaie une goutte prélevée sur le liquide, en continuant ainsi jusqu'à ce que la réaction apparaisse faiblement mais nettement. On chauffe alors le mélange pendant quelques minutes et on essaie de nouveau, et, bien que la réaction se produise maintenant avec netteté, l'expérience préliminaire est terminée. On mélange ensuite 50 C. C. de la solution d'acide phosphorique avec 10 C. C. d'acétate de sodium, puis on ajoute un volume de solution d'urane à peu près égal à celui qui a été nécessaire pour produire une faible réaction lors de l'expérience préliminaire. Cela fait, on chauffe, on essaie avec la solution de prussiate de potasse et, s'il ne se produit pas encore de réaction, on ajoute de la solution d'urane (mais en n'en versant pas plus de 0,2 C. C. à la fois), jusqu'à ce qu'apparaisse la première coloration brunâtre très faible¹. On lit maintenant la quantité de solution d'urane employée et on la note, pour s'en servir pour le calcul de l'analyse; cela fait, on ajoute encore au mélange 0,2 C. C. de solution d'urane, afin de s'assurer de l'exactitude de la réaction finale admise; on doit alors obtenir une réaction plus intense que la précédente et que celle admise lors de la fixation du titre de la solution d'urane.

La méthode par l'acétate d'urane n'est applicable qu'en l'absence de peroxyde de fer et d'alumine, parce que les phosphates de ces combinaisons sont insolubles dans l'acide acétique et ne sont pas complètement décomposables par l'acétate d'urane. La présence des sels ammoniacaux (comme dans les superphosphates ammoniacaux ou le guano de Pérou désagrégé) ne nuit que très peu à l'exactitude de la méthode, si l'on se sert de l'acétate et non de l'azotate d'urane, comme on le fait encore quelquefois. En employant l'azotate d'urane, on obtiendrait avec les solutions d'acide phosphorique contenant de l'ammoniaque des résultats trop faibles (*Märcker*).

Dans les analyses à l'aide de la méthode par l'acétate d'urane, il faut observer les précautions suivantes² :

a. Les 50 C. C. du liquide contenant l'acide phosphorique employés pour le titrage ne doivent pas contenir des quantités d'acides minéraux libres plus grandes que celles qui peuvent être combinées par le sodium renfermé dans

¹ Dans la seconde expérience, on emploiera en général, jusqu'à l'apparition de la réaction, quelques dixièmes de centimètre cube de solution d'urane de plus que lors de l'expérience préliminaire, parce qu'en chauffant une solution acétique d'un phosphate mélangée avec une quantité insuffisante de solution d'urane, il se dépose facilement un peu de phosphate de calcium, qui échappe à l'action de la solution d'urane.

² Nous renverrons de nouveau aux travaux déjà cités de *Märcker* et de *Fleischer* et *Müller*.

40 C. C. d'acétate d'urane. S'il y a une plus grande proportion d'acide libre, il faut d'abord en éliminer l'excès en mélangeant la solution avec de la lessive de soude jusqu'à l'apparition d'un léger trouble persistant, et clarifiant ensuite de nouveau le liquide par une addition de 1 à 5 gouttes d'acide azotique. — *b.* La solution d'acide phosphorique à titrer doit rester claire après l'addition de l'acétate de sodium. Si elle se trouble, cela indique la présence de phosphate de fer ou d'aluminium, et alors la méthode par l'acétate d'urane est inapplicable. — *c.* Comme l'acétate de sodium nuit à la précipitation de la solution d'urane par le ferrocyanure de potassium et la retarde, il faut qu'il y ait toujours le même rapport entre le volume de l'acétate de sodium ajouté et celui du liquide soumis à l'essai. — *d.* Comme lorsqu'on chauffe une solution acétique de phosphate de calcium une partie de ce dernier se sépare et échappe à l'action de la solution d'urane, il faut, avant de commencer à chauffer, ajouter à la solution froide d'acide phosphorique presque toute la quantité de solution d'urane nécessaire pour la précipitation, en en réservant tout au plus 0,6 C. C. pour achever celle-ci. Il faut donc, par l'expérience préliminaire, déterminer la quantité de solution d'urane nécessaire pour la précipitation assez exactement pour que l'on puisse satisfaire à cette condition. — *e.* La solution de ferrocyanure de potassium doit être fraîchement préparée chaque jour.

II. Dosage de l'azote.

1^o *D'après Dumas.* — Lorsqu'on chauffe une substance azotée quelconque avec de l'oxyde de cuivre et du cuivre métallique placé devant la substance mélangée avec l'oxyde, tout l'azote est mis en liberté à l'état gazeux, tous les éléments combustibles de la substance azotée étant oxydés par l'oxyde de cuivre et tous les oxydes de l'azote ainsi formés étant au contraire désoxydés par le cuivre métallique. Si l'on effectue la combustion dans un appareil duquel tout l'air atmosphérique a été déplacé par de l'acide carbonique, et si le mélange gazeux qui se dégage, lequel se compose d'azote, d'acide carbonique et de vapeur d'eau, est recueilli dans un tube gradué sur une lessive de potasse (qui absorbe l'acide carbonique), on obtient du gaz azote pur, dont le volume lu sur la graduation du tube permet de calculer, après les corrections nécessaires, la teneur en azote de la substance analysée.

Pratique de l'analyse. — Dans un tube de verre difficilement fusible (*ab*, fig. 122), long de 70 à 80 cm., d'un diamètre intérieur de 12 à 14 millimètres et fermé à un bout sans être effilé, on introduit d'abord une couche de 12 à 15 cm. de carbonate de manganèse, puis 4 cm. d'oxyde de cuivre et par-dessus le mélange intime de la substance pesée (0,5 à 1 gr.) avec de l'oxyde de cuivre; par-dessus on verse l'oxyde qui a servi à nettoyer le mortier où l'on a effectué le mélange et une couche d'oxyde pur, et enfin une toile de cuivre roulée en spirale, longue d'environ 15 cm. et qui a été préalablement calcinée dans un courant d'hydrogène. On place le tube ainsi chargé dans un fourneau à combustion et on le met en communication avec l'appareil représenté par la figure 121⁴. A et B sont des tubes d'environ 18 millimètres de diamètre intérieur et d'une longueur de 58 cm.; le premier est gradué par $\frac{3}{10}$ de cm. cube; tous les deux portent des ajutages en

⁴ *Zulkowski, Annal. der Chemie, t. CLXXXII, p. 296.*

c et en *c'*; ils sont réunis au moyen du tube en caoutchouc *h* (de 8 millimètres de diamètre intérieur) et maintenus par les pinces *K* et *K'* d'un support; *g* est un petit tube en U avec deux petites boules, dans lequel on introduit quelques gouttes de mercure. Avant de commencer la combustion, on remplit l'appareil avec une lessive de potasse, en versant celle-ci en *B* et, après avoir desserré la pince du tube gradué *A*, inclinant ce dernier de façon que l'air se dégage librement. Aussitôt que le tube mesureur *A*, le tube en caoutchouc *h* et le tube *B*, ce dernier jusqu'en *c'*, sont remplis, on remet le tube mesureur dans sa première position et on ouvre le robinet à pince *f*. On chauffe maintenant peu à peu jusqu'au rouge la partie postérieure du tube (sur une longueur de 6 cm. environ) et de temps en temps on fait sortir l'air non absorbable qui se rassemble dans le tube mesureur, en inclinant ce dernier (comme on l'a déjà fait lors du remplissage). Dès que tout l'air qui arrive dans le tube mesureur est complètement absorbé ou qu'il n'en reste plus qu'une très faible quantité, on chauffe aussi la partie antérieure du tube à combustion, puis on avance peu à peu le charbon vers l'au-

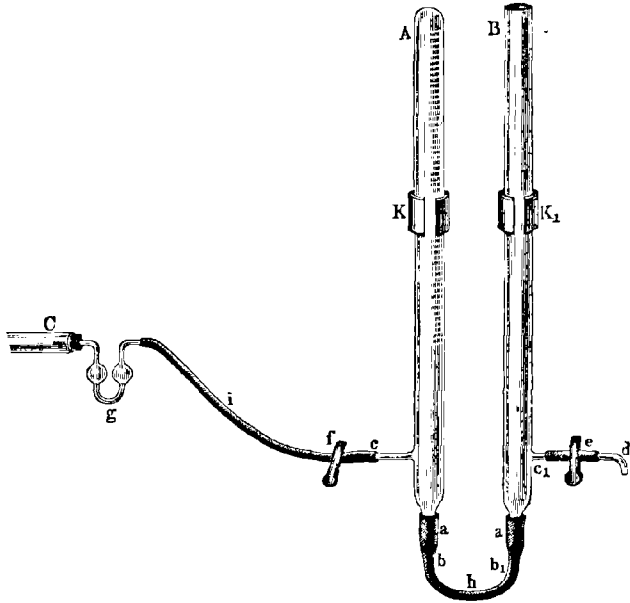


Fig. 121. Appareil pour le dosage de l'azote.

tre extrémité. Pendant tout le temps que dure la combustion, le robinet à pince *e* reste ouvert et l'on recueille la lessive de potasse qui s'écoule par le tube *d* dans un vase placé au-dessous de ce dernier. Lorsqu'enfin l'acide carbonique dégagé du reste du carbonate de manganèse a chassé dans le tube mesureur l'azote qui se trouve encore dans l'appareil à combustion, on ferme les robinets *f* et *e*, on sépare l'appareil du tube à combustion, on le place dans un lieu dont la température est assez constante, on remplit le tube *B* avec de la lessive de potasse et on y plonge un thermomètre. Lorsque le thermomètre est devenu immobile, on ouvre le robinet *e* et on laisse écouler de la lessive de potasse, jusqu'à ce que le niveau de liquide soit le même dans les deux tubes.

Avec le volume d'azote lu sur le tube mesureur, la température et la hauteur barométrique, on calcule, d'après la formule suivante :

$$G = \frac{V(b-w)}{760(1+0,00367t)} \cdot 0,0012546,$$

le poids de l'azote dégagé par la quantité de substance analysée (ou bien on se sert de la table de *Dietrich* donnée plus loin, p. 515).

Dans cette formule, G est le poids cherché, V le volume du gaz lu en centimètres cubes, b la hauteur barométrique en millimètres, t la température de l'eau ou du gaz en degrés centigrades, w la tension de la vapeur d'eau pour t° en millimètres de mercure.

[A défaut de l'appareil précédemment décrit, on se sert, pour recueillir les gaz de la combustion, d'une éprouvette graduée C (fig. 122) de 250 C. C., à bords rodés, de façon qu'on puisse la fermer avec une plaque de verre dépoli. L'éprou-

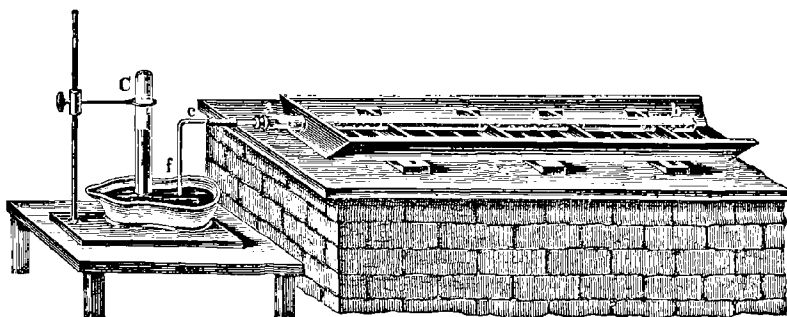


Fig. 122. Appareil de Dumas pour le dosage de l'azote.

vette ayant été remplie aux deux tiers avec du mercure et pour l'autre tiers avec une solution concentrée de potasse, on la retourne sur une petite cuve à mercure f , en fermant son orifice avec la plaque de verre. La combustion achevée, on transporte l'éprouvette au moyen d'une petite capsule en porcelaine pleine de mercure, dans un vase en verre large, élevé et plein d'eau. Le mercure et la potasse tombent au fond et sont remplacés par de l'eau. On plonge l'éprouvette dans l'eau, on rétablit le niveau intérieur sur le même plan que le niveau extérieur, on lit sur la graduation le volume occupé par l'azote, et on calcule, comme plus haut, le poids de ce dernier, en tenant compte de la température, de la pression et de la tension de la vapeur d'eau.]

Cette méthode est applicable à tous les corps azotés; mais il est à remarquer que le courant d'acide carbonique, même prolongé, que l'on fait passer à travers l'appareil, n'enlève pas l'air qui reste adhérent à l'oxyde de cuivre. C'est pourquoi il est bon, avant de procéder à l'analyse, d'effectuer quelques combustions avec une substance non azotée; de cette façon on détermine, du moins approximativement, la grandeur du volume de gaz qui n'est pas absorbé même en l'absence complète d'azote, et l'on en tient compte dans le calcul des analyses; on ne doit pas avoir dans ce cas plus de 1 C. C. de gaz non absorbable.

2^e Méthode de *Warrentrapp-Wil-Péligot*. — Lorsqu'on chauffe au rouge une substance organique azotée avec l'hydroxyde de sodium, il se forme du carbonate de sodium et l'azote contenu dans la substance est transformé en ammoniaque, qui se dégage mélangée avec les hydrocarbures produits en même temps et de l'hydrogène libre. Si l'on effectue l'opération dans un tube de verre fermé à un bout et si l'on fait absorber l'ammoniaque dégagée par un acide, on peut déterminer la quan-

tité de celle-ci, en la transformant en chlorure de platine et d'ammonium (*Warrentrapp-Will*) ou par titrage (*Péligot*), et avec cette quantité calculer la teneur en azote de la substance analysée. Cette méthode est applicable à tous les engrais commerciaux qui ne contiennent pas d'azote sous forme d'azotates.

Pratique de l'analyse. — On prend un tube de verre difficilement fusible¹, d'environ 55 cm. de longueur avec un diamètre de 12 millimètres et étiré à un bout en une pointe retournée vers le haut (*a*, fig. 125) et on le remplit à moitié avec de

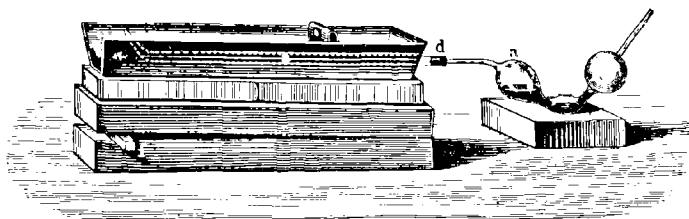


Fig. 125. Appareil de Warrentrapp et Will pour le dosage de l'azote.

la chaux sodée en poudre comme du sable (mélange d'hydroxyde de sodium et d'oxyde de calcium qu'on peut se procurer dans le commerce); on verse ensuite cette quantité de chaux sodée dans un petit mortier en porcelaine et on la mélange (en évitant toute pression forte) avec la substance azotée pesée; on verse dans le fond du tube 2 cm. environ de chaux sodée finement granulée, puis le mélange (environ 15 cm.), ensuite la chaux sodée employée pour nettoyer le mortier (4 cm.), et enfin de la chaux sodée finement granulée (10 cm.), de façon qu'il reste encore à peu près 4 cm. vides. On ferme ensuite le tube avec un tampon peuserré d'amiante en longues fibres molles et calcinées, on le frappe à plat sur la table pour former un petit canal et à l'aide d'un bouchon en caoutchouc on le réunit à un appareil à boules de *Warrentrapp-Will* (*a*, fig. 125) ou de *Péligot*² (fig. 124), dans lequel on a introduit préalablement 20 C. C. d'acide sulfurique demi-normal. Cela fait, on place le tube dans le fourneau à combustion (fig. 125), puis on chauffe d'abord la partie qui contient la chaux sodée pure granulée en la portant jusqu'au rouge, puis peu à peu le tube tout entier en avançant progressivement et lentement, de façon que les gaz résultant de la combustion traversent l'appareil à boules sous forme d'un courant très lent. Lorsque le tube est porté au rouge dans toute sa longueur, on cesse de chauffer, puis on met l'appareil à boules en communication avec un aspirateur, on casse la pointe du tube à combustion et l'on fait passer lentement à travers l'appareil un volume d'air atmosphérique égal à environ 10 fois celui

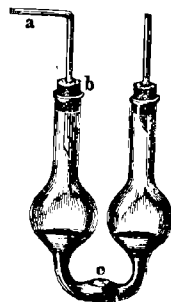


Fig. 124. Appareil à boules de Péligot.

¹ [Dans les fabriques d'engrais où l'on a à faire tous les jours de nombreuses analyses, on peut remplacer avec avantage le tube de verre par un tube en fer; voy. *Frésenius*, *Analyse quantitative*, 4^e édition franç., page 635.]

² L'appareil de *Volhard* (*Frésenius*, *Zeitschrift für anal. Chem.*, t. XIV, p. 352) est aussi très commode; c'est un tube de *Warrentrapp-Will*, dont la boule effilée est remplacée par un petit ballon d'*Erleumeyer*.

du tube à combustion, afin de faire arriver dans l'acide l'ammoniaque qui se trouve encore dans le tube. Cela fait, on démonte l'appareil, on mélange le contenu de l'appareil à boules avec quelques gouttes de solution de coralline (qui est bien préférable à la teinture de tournesol) et l'on ajoute de la lessive de soude un quart normale presque jusqu'à coloration rougeâtre. On verse ensuite le liquide (sans laver) dans une capsule de porcelaine, on termine le titrage, on retourne le liquide dans l'appareil à boules, puis dans la capsule, on ajoute, si c'est nécessaire, encore quelques gouttes de solution de soude, jusqu'à apparition de la réaction finale et on lit la quantité de lessive de soude employée.

Dans les analyses à l'aide de cette méthode, il faut observer les précautions suivantes : *a.* La chaux sodée doit être complètement exempte de combinaisons azotées⁴ et il faut s'assurer s'il en est ainsi en effectuant une combustion avec du sucre pur. En outre, la chaux sodée ne doit se prendre que très peu en masse lorsqu'on la chauffe et elle ne doit pas fondre. — *b.* Le mélange de la substance avec la chaux sodée ne doit être fait dans un mortier que lorsque la première ne contient pas, de sels ammoniacaux. Si au contraire la substance analysée contient un sel ammoniacal, il faut effectuer le mélange à l'aide d'un fil de laiton poli contourné en tire-bouchon et terminé en pointe, auquel on donne un mouvement rapide à la fois rotatif et vertical. — *c.* La combustion doit être conduite lentement et uniformément, de façon que les gaz se dégagent sans interruption; en outre, elle doit être effectuée au rouge pas trop intense, parce qu'à une température trop élevée une partie de l'ammoniaque est décomposée en azote et hydrogène. — *d.* Avant de faire passer de l'air atmosphérique

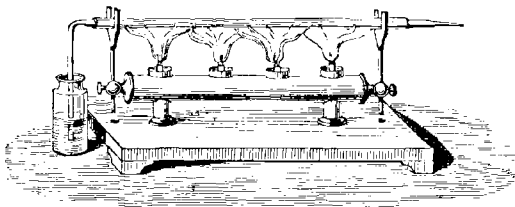


Fig. 125. Ammonimètre de Bobierre.

à travers l'appareil, il faut enlever les charbons (ou éteindre le gaz), parce que, par suite du contact de l'air atmosphérique avec de la chaux sodée chauffée au rouge intense, il pourrait se former des traces d'ammoniaque.

[On peut aussi se servir pour le dosage de l'azote, à l'état

d'ammoniaque, de l'*ammonimètre de Bobierre* (fig. 125), qui évite l'emploi des grilles à combustion, du charbon (ou du gaz), des bouchons et des tubes à boules. On coude un tube de verre vert de 1 cm. de diamètre, en l'étranglant un peu à l'endroit de la courbure. La longue branche de ce tube a 22 cm. de longueur et la plus courte 7 cm. Après avoir séché et nettoyé l'intérieur du tube, on fait passer dans la partie étranglée un tampon d'amiante destiné à arrêter les substances solides, puis on introduit de la chaux sodée en poudre grossière, dans une longueur de 3 cm., et l'engrais pesé et finement pulvérisé avec une quantité de chaux sodée telle que le mélange occupe dans le tube une longueur de 8 à 10 cm. Enfin, on ajoute de la chaux sodée contenant quelques cristaux d'acide oxalique, on ferme la longue branche du tube en l'étirant à la

⁴ Voyez *Kreusler*, *Zeitschrift für anal. Chemie*, t. XII, p. 363, ainsi que *P. Wagner*, *ibid.*, t. XIV, p. 86.

lampe, puis on l'enveloppe d'une feuille de cuivre gratté, afin qu'il ne se déforme pas. Le tube étant ainsi disposé, on le place sur deux supports verticaux fixés aux extrémités d'une lampe à alcool à quatre becs, et l'on fait plonger la plus courte branche dans un flacon contenant de l'acide sulfurique demi-normal et un peu d'eau distillée. Pour opérer la combustion, on allume successivement les quatre becs de la lampe, en commençant par celui qui est placé du côté de la partie antérieure de l'appareil. Lorsque la combustion est terminée, on évite l'absorption en brisant l'extrémité effilée du tube; on laisse refroidir, on lave la branche verticale avec de l'eau distillée et l'on titre le liquide contenu dans le flacon avec une solution de soude $\frac{1}{4}$, normale.

Calcul de l'analyse. — Si l'on a versé dans l'appareil à boules ou dans le flacon de l'ammonimètre, par exemple, 20 C. C. d'acide sulfurique demi-normal (contenant par litre 24,50 gr. d'acide monohydraté), et si pour la saturation de ce liquide on a employé seulement 25,6 C. C. de soude $\frac{1}{4}$, normale (dont 40 C. C. neutralisent exactement 20 C. C. d'acide sulfurique demi-normal), cela indique que 14,4 C. C. de l'acide sulfurique (40 — 25,6) étaient combinés avec l'ammoniaque. Mais dans 1 C. C. d'acide sulfurique demi-normal il y a 0,0245 d'acide monohydraté et par suite 0,3528 gr. dans 14,4 C. C. ($0,0245 \times 14,4$), lesquels correspondent à 0,0214 gr. d'ammoniaque et à 0,1008 d'azote (1 C. C. d'acide sulfurique demi-normal = 0,00535 H²Az = 0,007 Az). Si l'on a employé pour l'analyse 2 gr. de l'engrais, celui-ci contient 5,04 pour 100 d'azote ($0,1008 \times 50$).

Afin d'abrégéer le calcul, on peut, comme l'a proposé *Ladureau*, employer une liqueur contenant par litre 55 gr. d'acide sulfurique monohydraté, dont 10 C. C. correspondent à 0,10 gr. d'azote, et effectuer le titrage avec une solution d'hydroxyde de potassium à 40 gr. par litre; les deux liqueurs se neutralisant à volume égal (si l'on emploie pour l'expérience 10 C. C. de la liqueur acide), la différence de titre avant et après la combustion de 1 gr. de l'engrais représente la teneur centésimale en azote de ce dernier.]

3. *Méthode azotométrique.* — Si l'on mélange la solution aqueuse d'un sel ammoniacal avec une solution d'hypobromite de sodium, il se forme du bromure de sodium et tout l'azote se dégage à l'état de gaz, que l'on peut recueillir et mesurer dans un tube gradué.

Pratique de l'analyse. — Dans cette méthode on sert de l'azotomètre de *Knop*, représenté par la figure 126 avec la modification que lui a fait subir *P. Wagner*¹. A est un vase en verre destiné à recevoir la solution de brome; il a une capacité de 200 C. C. environ et au milieu de son fond est fixée solidement une petite éprouvette a de 20 C. C. environ, dans laquelle on verse la solution mesurée du sel ammoniacal. Le col du vase A offre intérieurement une surface rugueuse afin de rendre impossible tout déplacement du bouchon en caoutchouc, qui doit y être introduit profondément sous une forte pression. B est un vase de verre contenant environ 4 litres d'eau; C est un grand cylindre rempli d'eau et d'acide chlorhydrique (ce dernier a pour but d'empêcher la formation des moisissures), et dont le couvercle supporte les deux burettes communicantes c et d et un petit thermomètre. Les burettes et le vase h, destiné à les alimenter, sont remplis

¹ Voyez *Fresenius*, Zeitschrift für anal. Chemie, t. V, p. 56, t. IX, p. 225, t. XIII, p. 383, t. XIV, p. 247, t. XV, p. 250, et *Chemische Centralblatt*, 1860, p. 244.

avec de l'eau et un peu d'acide chlorhydrique. Dans la petite éprouvette fixe *a* du vase A on verse 10 C. C. de la solution du sel ammoniacal à essayer, et à l'aide d'un entonnoir, on ajoute dans le vase A 50 C. C. de solution de brome. Après avoir fermé solidement ce dernier avec le bouchon en caoutchouc, on le place dans le vase B, que l'on remplit ensuite avec environ 4 litres d'eau. On desserre un peu le robinet de verre *f*, on remplit les burettes *c* et *d* en pressant sur le ballon en caoutchouc *i* et ouvrant en même temps le robinet *g* et, en faisant écouler un peu de liquide par *g*, on amène le niveau à zéro. Au bout de 10 minutes environ, le robinet *f* (un peu graissé) est enfoncé solidement et

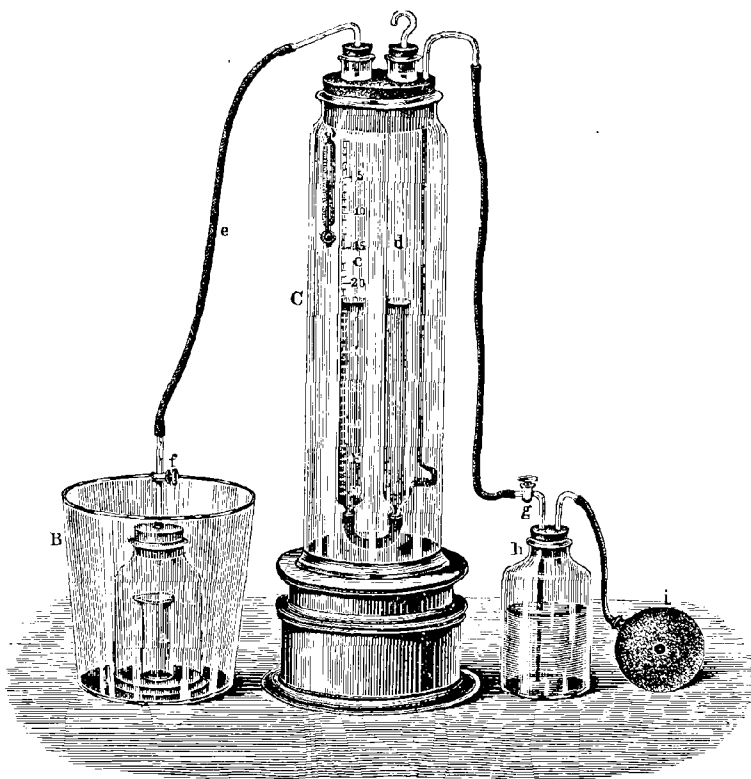


Fig. 126. Azotomètre de Knop.

maintenu un peu ouvert, de façon que l'air enfermé dans le vase A reste en communication avec *c*. On attend à peu près 20 minutes et l'on observe si le niveau du liquide s'est élevé en *c*; si cela est, on ouvre de nouveau un peu le robinet *f*, on l'enfoncé solidement et l'on attend encore 20 minutes. Si le niveau du liquide s'est maintenu à zéro, cela indique que le vase A avec son contenu a pris la température de l'eau qui l'entoure (en même temps que l'acide carbonique de l'air enfermé en A a été absorbé par la solution de brome). Maintenant, ouvrant le robinet *g*, on laisse écouler environ 30 à 40 C. C. du liquide, on retire le vase A de l'eau, on l'incline de façon à faire écouler une petite portion du

contenu de l'éprouvette *a*, dont on favorise le mélange avec la solution de brome en faisant tourner le vase A, et l'on recommence ainsi, jusqu'à ce que la majeure partie du liquide contenant l'ammoniaque soit tombée dans le vase A et décomposée. On ferme ensuite le robinet *f*, on agite vivement le vase A, on ouvre *f* et on laisse sortir l'azote devenu libre, on ferme de nouveau *f* et on agite encore, jusqu'à ce que, ayant ouvert *f*, le niveau ne s'abaisse plus en *c* (trois agitations vives sont ordinairement suffisantes) et l'on remet le vase A dans l'eau froide. Au bout de 15 à 20 minutes, le vase A avec son contenu a repris la température qu'il avait précédemment (celle de l'eau qui l'entoure), tandis que le gaz rassemblé en *c* a acquis la température de l'eau contenue dans le cylindre C, laquelle est indiquée par le thermomètre suspendu dans ce dernier. Lorsqu'on a établi l'égalité des niveaux en *c* et en *d*, en donnant issue à un peu de liquide par le robinet *g*, puis noté la température de l'eau renfermée dans le cylindre C, ainsi que la hauteur du baromètre, on calcule le poids de l'azote en se servant de la table de correction de *Dietrich*.

Exemple du calcul. — Supposons qu'il se soit dégagé 22 C. C. d'azote, que la température soit à 16° et le baromètre à 756 millimètres; d'après la table I, il est resté en dissolution dans le liquide du vase A 0,58 C. C. d'azote, et, d'après la table II, le poids de 1 C. C. du volume d'azote trouvé s'élève à 1,15969 mgr. Par conséquent le poids des 22,58 C. C. (22 C. C. + 0,58 C. C.) d'azote dégagé par la quantité de substance analysée s'élève à $22,8 \times 1,15969 = 26,19$ mgr.

La méthode azotométrique est très commode et très rapide pour tous les engrais qui renferment l'azote exclusivement sous forme de sel ammoniacal. Les résultats sont très précis, si l'on opère exactement d'après les indications précédentes.

Il y a encore à observer certaines précautions : Pour obtenir des résultats exacts, on comprend qu'il soit nécessaire que l'air contenu dans le vase A, qui s'est échauffé une fois la décomposition du sel ammoniacal achevée, soit ramené exactement à la température qu'il avait immédiatement avant le commencement de la réaction. On ne peut réaliser cette condition extrêmement importante qu'en maintenant l'eau qui entoure le vase A à une température constante pendant toute la durée de l'expérience. Mais la température de cette eau est modifiée par les deux circonstances suivantes : 1° La différence qui peut exister entre la température de l'air de l'appartement et celle de l'eau tend à s'effacer. Pour faire disparaître l'erreur que cela peut occasionner, il faut mettre dans le vase B de l'eau à la température de l'appartement. 2° La chaleur dégagée pendant la réaction se transmet à l'eau contenue dans le vase B, d'où une cause d'erreur, qu'il est impossible d'éliminer complètement. Mais l'erreur devient extrêmement faible, si l'on répartit la quantité de chaleur produite dans le vase A sur un très grand volume d'eau. Avec 4 litres d'eau, l'erreur est si faible qu'elle n'a plus d'influence sensible sur le résultat. En se servant d'eau glacée, on pourrait obtenir une température absolument constante, et comme l'eau glacée a une action réfrigérante extrêmement rapide, on pourrait même en recommander l'usage; mais à cette température l'absorption de l'azote par la solution de brome est beaucoup plus grande que celle qui correspond aux chiffres de *Dietrich*, et il faudrait d'abord la déterminer.

I. TABLE DE DIETRICH

Indiquant, pour les volumes de 1 à 100 C. C., la quantité d'azote absorbée par 60 C. C. de liquide (50 C. C. de solution de soude bromée et 10 C. C. d'eau), le poids spécifique de la solution étant de 1,1 et sa concentration telle que 50 C. C. correspondent à 200 milligrammes Az.

Dégagé.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Absorbé	0,06	0,08	0,11	0,13	0,16	0,18	0,21	0,23	0,26	0,28	0,31	0,33	0,36
Dégagé.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Absorbé	0,38	0,41	0,45	0,46	0,48	0,51	0,53	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66	0,68
Dégagé.	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
Absorbé	0,71	0,73	0,76	0,78	0,81	0,83	0,86	0,88	0,91	0,93	0,96	0,98	1,01
Dégagé.	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
Absorbé	1,03	1,06	1,08	1,11	1,13	1,16	1,18	1,21	1,23	1,26	1,28	1,31	1,33
Dégagé.	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65
Absorbé	1,36	1,38	1,41	1,43	1,46	1,48	1,51	1,53	1,56	1,58	1,61	1,63	1,66
Dégagé.	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78
Absorbé	1,68	1,71	1,73	1,76	1,78	1,81	1,83	1,86	1,88	1,91	1,93	1,96	1,98
Dégagé.	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91
Absorbé	2,01	2,03	2,06	2,08	2,11	2,13	2,16	2,18	2,21	2,23	2,26	2,28	2,31
Dégagé.	92	93	94	95	96	97	98	99	100	—	—	—	—
Absorbé	2,33	2,36	2,38	2,41	2,43	2,46	2,48	2,51	2,53	—	—	—	—

II. TABLE DE DIETRICH

Indiquant, en milligrammes, le poids d'un centimètre cube d'azote, aux pressions comprises entre 720 et 770 millimètres et aux températures de 10 à 25 degrés centigrades.

TEMPÉRATURE Degrés centigrades	MILLIMÈTRES														
	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744		
10	1,45380	1,45699	1,46018	1,46337	1,46656	1,46975	1,47294	1,47613	1,47932	1,48251	1,48570	1,48889	1,49208		
11	1,42881	1,43199	1,43517	1,43835	1,44153	1,44471	1,44789	1,45107	1,45424	1,45742	1,46060	1,46378	1,46696		
12	1,42376	1,42693	1,43010	1,43326	1,43643	1,43960	1,44277	1,44593	1,44910	1,45227	1,45545	1,45860	1,46177		
13	1,41875	1,42191	1,42506	1,42822	1,43138	1,43454	1,43769	1,44085	1,44401	1,44716	1,45032	1,45348	1,45665		
14	1,41369	1,41684	1,41999	1,42315	1,42628	1,42942	1,43257	1,43572	1,43886	1,44201	1,44515	1,44830	1,45145		
15	1,40859	1,41172	1,41486	1,41799	1,42113	1,42426	1,42739	1,43053	1,43366	1,43680	1,43993	1,44306	1,44620		
16	1,40346	1,40658	1,40971	1,41283	1,41596	1,41908	1,42220	1,42533	1,42845	1,43158	1,43470	1,43782	1,44095		
17	1,09828	1,10139	1,10450	1,10761	1,11075	1,11384	1,11695	1,12006	1,12317	1,12629	1,12940	1,13251	1,13562		
18	1,09304	1,09614	1,09924	1,10234	1,10544	1,10854	1,11165	1,11475	1,11785	1,12095	1,12405	1,12715	1,13025		
19	1,08774	1,09083	1,09392	1,09702	1,10011	1,10320	1,10629	1,10938	1,11248	1,11557	1,11866	1,12175	1,12484		
20	1,08246	1,08554	1,08862	1,09170	1,09478	1,09786	1,10094	1,10402	1,10710	1,11018	1,11327	1,11635	1,11945		
21	1,07708	1,08015	1,08322	1,08629	1,08936	1,09243	1,09550	1,09857	1,10165	1,10472	1,10779	1,11086	1,11393		
22	1,07166	1,07472	1,07778	1,08084	1,08390	1,08696	1,09002	1,09308	1,09614	1,09921	1,10227	1,10533	1,10839		
23	1,06616	1,06921	1,07226	1,07531	1,07836	1,08141	1,08446	1,08751	1,09056	1,09361	1,09666	1,09971	1,10276		
24	1,06061	1,06365	1,06669	1,06973	1,07277	1,07581	1,07885	1,08189	1,08493	1,08796	1,09100	1,09404	1,09708		
25	1,05499	1,05801	1,06104	1,06407	1,06710	1,07013	1,07316	1,07619	1,07922	1,08225	1,08528	1,08831	1,09134		

ENGRAIS COMMERCIAUX.

TEMPÉRATURE Degrés centigrades	MILLIMÈTRES												
	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770
40	1,17527	1,17846	1,18165	1,18484	1,18803	1,19122	1,19441	1,19760	1,20079	1,20398	1,20717	1,21036	1,21355
41	1,17014	1,17332	1,17650	1,17968	1,18286	1,18603	1,18921	1,19239	1,19557	1,19875	1,20193	1,20511	1,20829
42	1,16493	1,16810	1,17127	1,17444	1,17760	1,18077	1,18394	1,18710	1,19027	1,19344	1,19660	1,19977	1,20294
43	1,15979	1,16295	1,16611	1,16926	1,17242	1,17558	1,17873	1,18189	1,18505	1,18820	1,19136	1,19452	1,19768
44	1,15459	1,15774	1,16088	1,16403	1,16718	1,17032	1,17347	1,17661	1,17976	1,18291	1,18605	1,18920	1,19234
45	1,14935	1,15247	1,15560	1,15873	1,16187	1,16500	1,16814	1,17127	1,17440	1,17754	1,18067	1,18381	1,18694
46	1,14407	1,14720	1,15032	1,15344	1,15657	1,15969	1,16282	1,16594	1,16906	1,17219	1,17531	1,17844	1,18156
47	1,13873	1,14185	1,14496	1,14807	1,15118	1,15429	1,15741	1,16052	1,16363	1,16674	1,16985	1,17297	1,17608
48	1,13335	1,13645	1,13955	1,14266	1,14576	1,14886	1,15196	1,15506	1,15816	1,16126	1,16436	1,16746	1,17056
49	1,12794	1,13105	1,13412	1,13721	1,14030	1,14340	1,14649	1,14958	1,15267	1,15576	1,15886	1,16195	1,16504
20	1,12251	1,12559	1,12867	1,13175	1,13483	1,13791	1,14099	1,14408	1,14716	1,15024	1,15332	1,15640	1,15948
21	1,11700	1,12007	1,12314	1,12621	1,12928	1,13236	1,13543	1,13850	1,14157	1,14464	1,14771	1,15078	1,15385
22	1,11145	1,11451	1,11757	1,12063	1,12369	1,12675	1,12982	1,13288	1,13594	1,13900	1,14206	1,14512	1,14818
25	1,10581	1,10886	1,11191	1,11496	1,11801	1,12106	1,12411	1,12716	1,13021	1,13326	1,13631	1,13936	1,14241
24	1,10012	1,10316	1,10620	1,10924	1,11228	1,11532	1,11835	1,12139	1,12443	1,12747	1,13051	1,13355	1,13659
25	1,09457	1,09740	1,10045	1,10346	1,10649	1,10952	1,11255	1,11558	1,11861	1,12164	1,12467	1,12770	1,13073

4. *Dosage de l'ammoniaque par distillation.* — Si l'on fait bouillir la solution d'un sel ammoniacal avec une lessive de potasse, le sel ammoniacal est décomposé, il se forme un sel de potassium, l'ammoniaque se volatilise avec les vapeurs aqueuses qui se dégagent et l'on peut la recueillir dans un acide titré et ensuite la doser, en déterminant à l'aide d'une solution de soude la quantité d'acide non neutralisée.

Pratique de l'analyse. — La figure 127, empruntée à l'ouvrage de *Mohr*¹, représente un appareil très convenable pour le dosage de l'ammoniaque d'après cette

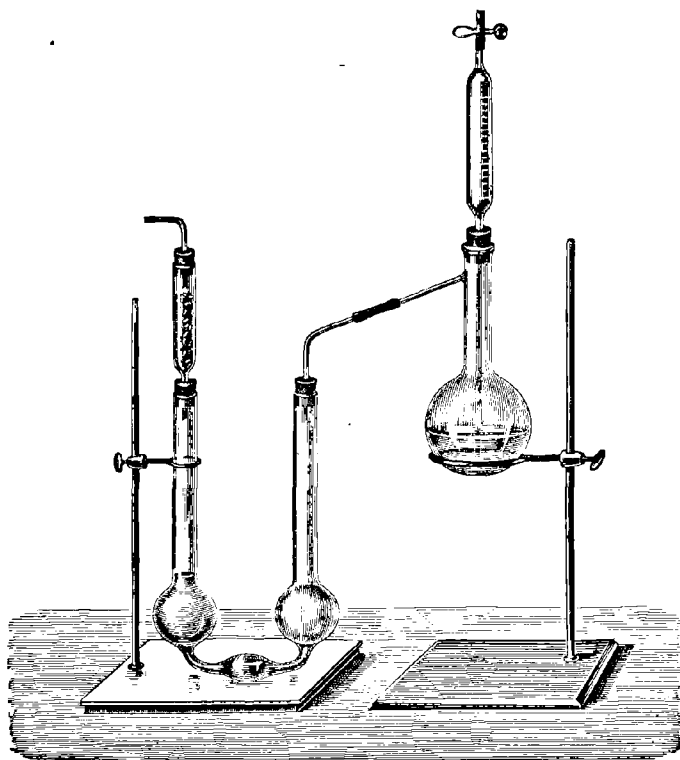


Fig. 127. Appareil pour le dosage de l'ammoniaque.

méthode. Lorsque la substance pesée ou mesurée, si elle est en solution, a été introduite dans le ballon et que 20 C. C. environ d'acide titré ont été versés dans l'appareil à absorption (de *Péligot*) par le petit tube rempli de fragments de verre, on ouvre le robinet à pince qui ferme le tube supérieur de la burette fixée dans le bouchon du ballon et l'on fait couler dans ce dernier de la lessive de soude contenue dans la burette; on enlève ensuite le robinet à pince et l'on met le petit tube rempli de fragments de verre en communication avec un spi-

¹ *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2^e édit., p. 99.

rateur¹. En faisant bouillir très doucement la lessive de soude, on fait passer pendant 1 heure à travers l'appareil un faible courant d'air exempt d'ammoniaque, puis à l'aide de la fiole à jet on fait tomber dans l'appareil à absorption l'acide qui se trouve dans le petit tube rempli de fragments de verre, on verse quelques gouttes de solution de coralline dans l'acide et l'on titre avec une lessive de soude.

Ce procédé donne des résultats satisfaisants, si l'on opère avec soin, mais il est plus compliqué et plus long que la méthode azotométrique.

III. Dosage de la potasse¹. — Le chlorure de platine forme avec les chlorures du potassium, du sodium, du calcium, du magnésium, du baryum et du strontium des combinaisons doubles, parmi lesquelles le chlorure de potassium et de platine est seul insoluble dans l'alcool. Par conséquent, si l'on évapore à sec avec un excès de chlorure de platine une solution de chlorure de potassium, dans laquelle peuvent se trouver les chlorures que l'on vient de nommer, mais qui doit être exempte d'autres combinaisons insolubles dans l'alcool (par exemple des sulfates de ces métaux), et si l'on traite par l'alcool concentré le mélange salin formant le résidu, il ne reste non dissous que le chlorure double de potassium et de platine (K^2PtCl^6), qui, lavé à l'alcool, desséché et pesé, peut servir pour calculer la teneur en potasse de la substance employée.

Pratique de l'analyse. — On mesure une certaine quantité de la solution contenant le chlorure de potassium (correspondant à environ 0,10 gr. K^2O), puis on l'évapore au bain-marie à siccité complète avec une solution de chlorure de platine dans une capsule en porcelaine, dont la surface intérieure doit être aussi lisse que possible, on humecte ensuite la masse saline sèche avec deux gouttes d'eau et on la broie avec 2 ou 3 C. C. d'alcool à 90°. On ajoute maintenant une plus grande quantité d'alcool, on agite pendant un certain temps avec une baguette de verre, on laisse un peu déposer, on décante la solution alcoolique surnageante sur un filtre desséché à 100°, pesé et ensuite humecté avec un peu d'alcool, et l'on traite par de petites quantités d'alcool le résidu resté dans la capsule, jusqu'à ce que le liquide filtré s'écoule incolore. Lorsqu'il en est ainsi, on fait tomber sur le filtre le chlorure de potassium et de platine, on le lave ensuite plusieurs fois avec de l'alcool, puis à l'aide d'un morceau de papier buvard on absorbe aussi complètement que possible l'alcool adhérent au filtre, on dessèche à 120° et l'on pèse.

Cette méthode exige l'observation des précautions suivantes :

1. Il faut employer une quantité de chlorure de platine un peu plus grande que celle qui est nécessaire pour transformer en sels doubles de platine tous les chlorures métalliques présents. S'il y a trop peu de chlorure de platine, la masse saline résultant de l'évaporation n'est pas orangée ou presque brunâtre, mais colorée en jaune clair et elle présente disséminés sur ses bords des points blan-

¹ Il est convenable de munir le tube supérieur de la pipette, immédiatement au-dessous de la pince, d'une petite boule, dans laquelle on introduit un peu de laine de verre et par-dessus quelques morceaux de pierre ponce imbibés d'acide sulfurique concentré, afin d'enlever l'ammoniaque à l'air que l'on fait passer à travers l'appareil.

² Voyez page 432.

châtres; en outre, le premier alcool de lavage n'est pas de couleur orange, mais presque incolore et le chlorure de platine et de potassium desséché n'est pas d'un jaune pur, mais offre un aspect blanchâtre. — 2. L'évaporation de la solution, ainsi que le lavage du chlorure de potassium et de platine doivent être effectués dans une atmosphère exempte de vapeurs ammoniacales, afin d'éviter la formation de chlorure d'ammonium et de platine insoluble dans l'alcool. — 3. L'évaporation du résidu doit être poussée jusqu'à siccité complète, afin de volatiliser l'acide chlorhydrique qui pourrait se trouver libre, lequel augmente la solubilité du chlorure de potassium et de platine dans l'alcool. — 4. Il est nécessaire d'humecter le résidu d'évaporation avec un peu d'eau, parce que le chlorure de sodium et de platine absorbe de ce liquide et devient ainsi plus facilement soluble dans l'alcool. — 5. Le lavage du résidu d'évaporation doit être fait avec beaucoup de soin, notamment en présence de magnésium, et il ne faut faire tomber sur le filtre le chlorure de potassium et de platine que lorsqu'il est complètement épuré. — 6. Il est convenable d'éliminer autant que cela se peut, à l'aide d'un morceau de papier buvard, l'alcool adhérent au filtre et à son contenu, afin d'empêcher que l'alcool n'exerce une action réductrice sur le sel de platine et de potassium.

Régénération du molybdate d'ammonium et du chlorure de platine des résidus.

1. *Molybdate d'ammonium.* — Les liquides molybdiques sont recueillis dans un flacon A d'environ 10 litres de capacité, et les liquides filtrés ammoniacaux dans un flacon semblable B. On décante le contenu du flacon A tant qu'il coule clair et on l'évapore (à l'air libre), à environ 1 litre dans une capsule de porcelaine chauffée au bain-marie¹. Presque tout l'acide molybdique contenu dans le liquide s'est maintenant déposé sous forme d'une croûte solide adhérent à la capsule de porcelaine. On laisse refroidir, on verse l'acide dans un gobelet de verre, on lave la croûte d'acide molybdique plusieurs fois avec de l'eau, on réunit l'eau de lavage avec l'acide et l'on met le mélange de côté. Maintenant on verse sur la croûte d'acide molybdique qui se trouve dans la capsule de porcelaine le liquide ammoniacal du flacon B décanté ou filtré, et on chauffe afin de dissoudre l'acide molybdique. On filtre la dissolution, on l'évapore au bain-marie et on laisse cristalliser. On décante l'eau mère surnageant le dépôt de molybdate d'ammonium, on lave les cristaux avec un peu d'eau, que l'on ajoute à l'eau mère, on concentre de nouveau, on laisse cristalliser, on lave les cristaux avec de l'eau, on réunit la dernière eau mère et l'eau de lavage avec les résidus mis précédemment de côté, on précipite par le phosphate de sodium et l'on retourne le précipité jaune dans le flacon B. On peut à l'aide de cette méthode, qui est très commode, régénérer le molybdate d'ammonium en n'éprouvant qu'une perte extrêmement faible.

2. *Chlorure de platine.* — Les résidus de platine qui se produisent dans le dosage de la potasse se composent : 1^o du chlorure de platine encore contenu dans les filtres, 2^o des liquides alcooliques employés pour les lavages, lesquels renferment du chlorure de platine et ses combinaisons avec les chlorures du sodium, du magnésium, du baryum, etc. Si l'on mélange cette dissolution alcoolique avec du

¹ Il ne faut pas se servir du bain de sable ou de la toile métallique, parce qu'on serait exposé à voir la capsule se briser.

chlorure de potassium, le platine se précipite sous forme de chlorure de potassium et de platine, et si l'on chauffe le chlorure de potassium et de platine avec de l'alcool, de l'eau et du carbonate de sodium, on obtient en même temps qu'il se forme de l'aldéhyde, de l'acide acétique, etc., du noir de platine, qui peut être complètement épuisé par des lavages à l'eau et à l'acide chlorhydrique.

Pour extraire le platine des résidus, on opère d'après la méthode suivante, qui repose sur ces réactions : Les liquides alcooliques provenant des lavages ayant été rassemblés dans un flacon, on les mélange avec une quantité d'une solution aqueuse saturée de chlorure de potassium suffisante pour précipiter tout le platine qu'ils renferment. On laisse déposer le précipité pendant 24 heures, puis on décante l'alcool surnageant, on lave le dépôt dans une capsule en porcelaine avec une partie de l'alcool décanté. On y ajoute ensuite le chlorure de platine et de potassium qui se trouve encore dans les filtres, puis on fait bouillir les filtres plusieurs fois avec de l'eau, on verse ces extraits dans la capsule de porcelaine, enfin, on ajoute encore du carbonate de sodium, jusqu'à réaction alcaline forte, on place la capsule sur l'appareil à évaporer, on la lave pendant quelques heures en agitant fréquemment. Lorsque le noir de platine s'est bien déposé et que le liquide surnageant n'offre plus qu'une coloration jaunâtre faible (due à la présence de substances organiques), on décante ce dernier en le recueillant sur un filtre, on purifie le noir de platine, en le traitant à plusieurs reprises par l'eau bouillante, par l'acide chlorhydrique étendu, puis par l'acide chlorhydrique pur concentré et bouillant, et enfin on le lave sur le filtre avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce que le liquide sortant du filtre n'offre plus la réaction du chlore. On laisse sécher le noir de platine à la température de l'appartement (à une température plus élevée le filtre serait brûlé) et ensuite on l'emploie comme il est indiqué page 502 pour la préparation de la solution de platine.

2. ANALYSE DES ENGRAIS PHOSPHATÉS¹.

I. Phosphates des os (*charbon d'os, cendre d'os, résidu de la préparation de la colle d'os* [phosphate de calcium]).

a. *Acide phosphorique*. — Dans un ballon d'un demi-litre, on introduit 10 gr. de la substance réduite en poudre fine, on ajoute environ 40 C. C. d'eau, puis 40 C. C. d'acide azotique (à 1,2 de densité) et l'on fait bouillir pendant un quart d'heure. Après le refroidissement, on remplit le ballon jusqu'à la marque avec de l'eau, on agite et on filtre sur un filtre sec; on verse 250 C. C. du liquide filtré dans un ballon d'un demi-litre, on ajoute de la lessive de soude, jusqu'à ce qu'il se produise un léger trouble persistant, on éclaircit la solution à l'aide de quelques gouttes d'acide azotique, on remplit le ballon jusqu'à la marque avec de l'eau, on agite, on mélange 50 C. C. de la solution avec 10 C. C. de solution d'acétate de sodium et l'on titre avec la solution d'urane d'après la page 504. Les centimètres cubes employés donnent directement la teneur centésimale de la substance en acide phosphorique.

¹ Voyez BOLEY, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^e édit. française, par L. GAUTIER, p. 4013, et JOULIE, *Moniteur scientifique*, 1872, pages 212, 531 et 707, 1873, pages 302 et 563.

Si la solution se trouble lorsqu'on y ajoute l'acétate de sodium, il faut en mesurer 50 C. C. dans une capsule de porcelaine, précipiter avec 130 à 180 C. C. de solution molybdique et procéder ensuite d'après la page 503. La quantité de $Mg^2Ph^2O^7$, multipliée par 128, donne la teneur centésimale de la substance en Ph^2O^5 , ou celle en $Ca^2Ph^2O^8$, si on la multiplie par 279,2.

b. *Humidité.* — On dessèche jusqu'à poids constant sur un verre de montre, à 100° ou 110°, 5 à 4 gr. de la substance, et avec la perte de poids on calcule la teneur centésimale de la substance en humidité.

c. *Azote.* — On brûle 1 gr. de la substance avec de la chaux sodée, d'après la méthode de *Varrentrapp-Will*, et on recueille l'ammoniaque qui se dégage dans 20 C. C. d'acide sulfurique demi-normal (page 508).

d. *Acide carbonique.* — A l'aide de l'appareil de *Scheibler*¹, on dose l'acide carbonique dans 2 gr. (ou 1,7 gr., poids normal de *Scheibler*) de la substance.

e. *Chaux libre.* — On détermine d'abord la quantité de l'acide carbonique dans la substance à l'état naturel, puis on dose ce même acide dans un autre échantillon, après l'avoir humecté à plusieurs reprises avec du carbonate d'ammonium et ensuite chauffé jusqu'à expulsion complète du sel ammoniacal ; avec la différence de ces deux dosages on calcule la chaux libre.

Sable, argile, etc. — S'il est nécessaire de déterminer la teneur en sable et en argile, on introduit dans un ballon les 10 gr. de substance pesés pour le dosage de l'acide phosphorique, on les dissout dans l'acide azotique, on filtre la solution à travers un petit filtre dans un ballon d'un demi-litre, on lave le résidu, on le calcine et on le pèse ; le liquide filtré étendu à 500 C. C. sert pour le dosage de l'acide phosphorique.

II. **Phospho-guano** (*guano de Baker, guano de Mejillones et phosphates analogues*).

a. *Acide phosphorique.* — Dans un ballon d'un demi-litre, on introduit 10 gr. de la substance en poudre fine avec environ 100 C. C. d'eau et 40 C. C. d'acide azotique concentré, on fait bouillir pendant un quart d'heure, on ajoute ensuite 10 C. C. d'acide chlorhydrique et 2 grammes de chlorate de potassium, et l'on fait bouillir encore pendant une demi-heure. Après refroidissement, remplissage du ballon jusqu'à la marque, agitation et filtration sur un filtre sec, on précipite 20 C. C. de la solution avec 160 C. C. de solution molybdique, et l'on procède ensuite d'après la page 503. Le poids du pyrophosphate de magnésium obtenu ($Mg^2 Ph^2O^7$), multiplié par 160, donne la teneur centésimale en acide phosphorique ou celle en phosphate de calcium tribasique ($Ca^2 Ph^2O^8$), si on le multiplie par 349,3.

b. *Azote.* — Dans 2 gr. de substance on dose l'azote par combustion avec de la chaux sodée et en recueillant l'ammoniaque dégagée dans 20 C. C. d'acide demi-normal (page 508).

c. *Acide carbonique.* — Dans 4 à 5 gr. de substance on dose l'acide carbonique à l'aide de l'appareil de *Scheibler*.

d. *Humidité.* — On la détermine comme en I. b.

e. *Sable, argile, etc.* — On fait bouillir 10 gr. de la substance dans un ballon avec

¹ Voy. Chap. XIII, Sucre de betteraves, Noir animal.

environ 40 C. C. d'acide azotique, on étend la solution avec de l'eau, on filtre, on lave le résidu jusqu'à disparition de toute réaction acide, on le dessèche, on le calcine et on le pèse.

III. **Phosphates minéraux** (*apatite, phosphorites, coprolithes et ostéolithes, navassite, sombrerite, etc*)

a. *Acide phosphorique*. — 1. Dans un ballon d'un quart de litre, on chauffe pendant environ une demi-heure 10 gr. de substance avec environ 40 C. C. d'acide chlorhydrique, on étend avec environ 150 C. C. d'eau, on laisse refroidir, on remplit jusqu'à la marque et l'on agite. On évapore à sec au bain-marie 25 C. C. de la solution (non filtrée), on reprend le résidu par l'acide azotique, on verse la solution dans un petit flacon de 100 C. C., on lave bien la capsule, on ajoute l'eau de lavage dans le flacon et l'on remplit celui-ci jusqu'à la marque; on agite, on filtre à travers un filtre sec, on précipite 40 C. C. du liquide filtré avec 120 à 160 C. C. de solution molybdique et l'on procède ensuite d'après la page 505. Le poids du pyrophosphate de magnésium obtenu donne la teneur centésimale en acide phosphorique, si on le multiplie par 160, ou celle en $\text{Ca}^2\text{P}^2\text{O}^8$, si on le multiplie par 349,3.

2. Le procédé suivant (qui est aussi applicable aux *phospho-guanos*) est moins exact, mais plus rapide⁴. On mesure 110 C. C. d'acide sulfurique à 5 pour 100 et l'on triture dans un mortier à bec 5 grammes du phosphate avec environ 10 C. C. de l'acide, et au bout de quelques minutes, on ajoute encore 10 C. C. du même acide, de façon à obtenir une bouillie un peu épaisse et bien homogène. On étend ensuite avec de l'eau, on laisse un peu reposer, on verse le liquide avec précaution dans un ballon d'un quart de litre avec les particules suspendues, on triture le dépôt resté au fond du mortier, d'abord seul, et ensuite avec l'acide, jusqu'à ce que, de cette façon, on ait fait passer tout le contenu du mortier dans le ballon. On lave avec de l'eau, on verse le reste des 110 C. C. d'acide, on ajoute, si c'est nécessaire, encore un peu d'eau, de façon à porter le volume du liquide à environ 200 C. C., et on laisse reposer pendant 4 heures au moins, en agitant fréquemment le ballon. On remplit ensuite jusqu'à la marque avec de l'eau, on agite et l'on filtre. On mesure 100 C. C. du liquide filtré dans un petit flacon de 200 C. C. et on mélange avec une lessive de soude, jusqu'à formation d'un léger trouble persistant. On éclaircit le liquide en ajoutant quelques gouttes d'acide azotique, on remplit avec de l'eau jusqu'à la marque, on agite, on mesure 50 C. C. du liquide, que l'on mélange avec 2 ou 3 gouttes de solution aqueuse saturée d'acide citrique (afin d'empêcher la précipitation des phosphates de fer et d'aluminium), on ajoute 10 C. C. de solution d'acétate de sodium et l'on titre avec la solution d'urane (page 504). Les centimètres cubes employés indiquent la teneur centésimale en acide phosphorique ou celle en $\text{Ca}^2\text{P}^2\text{O}^8$, si on les multiplie par 2,185.

b. *Acide carbonique*. — Dans 4 à 5 grammes de substance on dose l'acide carbonique à l'aide de l'appareil de *Scheibler*.

c. *Humidité*. — On dessèche à 110° jusqu'à poids constant, sur un verre de

⁴ Voyez *Frésenius, Neubauer et Luck*, Les meilleures méthodes d'analyse des engrais artificiels, in *Moniteur scientifique*, 1872, p. 423.

montre, environ 5 grammes de la substance et avec la perte de poids on calcule la teneur centésimale en humidité.

d. *Fer et aluminium.* — On filtre à travers un filtre sec la solution préparée d'après a.1, on mesure 50 C. C. du liquide filtré dans un petit flacon de 200 C. C., on ajoute de la lessive de soude, jusqu'à production d'un trouble persistant, on éclaircit en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on mélange avec 25 C. C. de solution d'acétate de sodium, on remplit avec de l'eau distillée jusqu'à la marque, on filtre à travers un filtre sec et dans 50 C. C. du liquide filtré on titre l'acide phosphorique avec la solution d'urane. On retranche les centimètres cubes de solution d'urane employés de la teneur centésimale en acide phosphorique trouvée en a. 1, et l'on considère la différence comme représentant la teneur centésimale de la substance en oxyde de fer et en oxyde d'aluminium (alumine). Cette méthode donne des résultats suffisamment exacts pour l'analyse des matières premières destinées à la fabrication des superphosphates.

IV. Superphosphates.

a. *Acide phosphorique soluble dans l'eau.* — Dans un mortier à bec, on arrose 10 grammes de substance avec 50 à 60 C. C. d'eau distillée, on agite, on laisse reposer un instant et on verse le liquide dans un ballon d'un litre avec les particules qu'il tient en suspension. On broie le résidu avec de nouvelle eau, en évitant de presser trop fortement; après un court repos, on décante l'eau dans un ballon d'un litre, on broie encore le résidu avec précaution et enfin on fait tomber toute la substance dans le ballon. On remplit ce dernier jusqu'à la marque, on agite fréquemment pendant deux heures et l'on filtre à travers un filtre sec. On mélange environ 25 C. C. du liquide filtré avec à peu près 5 C. C. de solution d'acétate de sodium; s'il se produit un trouble, on dose l'acide phosphorique à l'aide de la méthode par le molybdate d'ammonium; dans le cas contraire on se sert de la méthode par l'acétate d'uranium.

1. *Dosage de l'acide phosphorique par le molybdate d'ammonium.* — On précipite avec 100 ou 180 C. C. de solution molybdique 50 C. C. de l'extrait du superphosphate (25 C. C., si l'on a affaire à un superphosphate contenant plus de 10 pour 100 d'acide phosphorique soluble) et l'on procède ensuite d'après la page 503. Pour trouver la teneur centésimale en acide phosphorique, on multiplie le poids du pyrophosphate de magnésium par 64 si l'on a précipité 50 C. C. de l'extrait du superphosphate, et par 128 si l'on n'a précipité que 25 C. C. de cet extrait.

2. *Dosage de l'acide phosphorique par l'acétate d'urane.* — On mélange 50 C. C. de l'extrait du superphosphate avec 10 C. C. de solution d'acétate de sodium et l'on titre avec la solution d'urane d'après la page 504. Si le premier titrage exige plus de 15 C. C. de solution d'urane, on n'emploie pour le second et le troisième (si ce dernier est nécessaire) que 15 C. C. de l'extrait du superphosphate et l'on ajoute 25 C. C. d'eau. Dans le dernier cas, les centimètres cubes de solution d'urane employés donnent directement la teneur centésimale en acide phosphorique; si au contraire on a employé pour le titrage 50 C. C. de la solution de superphosphate, il faut, pour trouver la teneur centésimale en acide phosphorique, diviser par 2 le nombre des centimètres cubes de solution d'urane employés.

b. *Acide phosphorique total.* — La somme de l'acide phosphorique soluble et de l'acide phosphorique insoluble du superphosphate est déterminée d'après l'une des méthodes décrites pages 520, 521 et 522, suivant que le superphosphate a été préparé avec des os, du phospho-guano ou des phosphates minéraux.

c. *Acide phosphorique non désagrégé* (insoluble dans l'eau et le citrate d'ammonium). — On broie très finement avec de l'eau 5 grammes de superphosphate, qu'à l'aide de la fiole à jet on fait ensuite tomber sur un petit filtre, et on lave avec de l'eau de façon à obtenir environ 200 à 250 C. C. de liquide filtré. On introduit le filtre égoutté avec son contenu dans un gobelet de verre, on l'arrose avec 100 C. C. de citrate d'ammonium, on remue avec une baguette de verre et on laisse déposer à 40° pendant une demi-heure, en agitant fréquemment. On fait ensuite tomber le contenu du gobelet de verre sur un filtre, on lave le résidu avec du citrate d'ammonium étendu, on le dessèche et on l'incinère, on introduit la cendre dans un petit ballon de 200 C. C., on verse par dessus de l'acide chlorhydrique, on chauffe pendant une demi-heure, on ajoute de l'eau, on laisse refroidir et l'on remplit le ballon jusqu'à la marque; on évapore ensuite à sec au bain-marie 100 C. C. de la solution (non filtrée), on reprend le résidu par l'acide azotique, on verse la solution dans un petit ballon de 100 C. C., on lave bien le vase, on verse l'eau de lavage dans le ballon et l'on remplit celui-ci jusqu'à la marque; on filtre à travers un filtre sec, on précipite 50 C. C. du liquide filtré avec 100 à 120 C. C. de solution molybdique et l'on opère ensuite d'après la page 503. Le poids du pyrophosphate de magnésium, multiplié par 51,2, donne la teneur centésimale du superphosphate en acide phosphorique non désagrégé.

3. ANALYSE DES ENGRAIS AZOTÉS.

I. *Salpêtre du Chili* (*salpêtre de sodium, azotate de sodium*).

Azote. — On fond un mélange à parties égales de chromate neutre et de bichromate de potassium, puis du mélange pulvérisé après refroidissement on introduit environ 14 grammes dans un creuset de platine et on pèse. Sur le mélange on dépose environ 2 grammes du salpêtre à essayer, on pèse et on dessèche à 130° jusqu'à poids constant; à l'aide d'une baguette de verre, on mélange le contenu du creuset et on chauffe jusqu'à fusion, le creuset étant placé dans une position inclinée, d'abord doucement et ensuite en élevant graduellement la température avec beaucoup de précaution. Dès que la masse est en fusion tranquille, on laisse refroidir dans l'exsiccateur et l'on pèse. La perte de poids représente l'acide azotique Az^2O^5 qui, multiplié par 0,259, donne la teneur en azote de la quantité de substance prise pour l'essai.

II. *Salpêtre de potassium* (*azotate de potassium*).

a. *Azote.* — On procède comme pour le salpêtre du Chili.

b. *Potassium.* — On dissout dans l'eau 10 gr. de la substance, on étend à 1 litre, on évapore à sec 25 C. C. de la solution avec un peu d'acide chlorhydrique, on reprend le résidu salin par un peu d'eau, on ajoute 7 C. C. de solution de chlorure de platine et on opère ensuite d'après la page 518. Le poids du

chlorure de platine et de potassium, multiplié par 77,2, donne la teneur centésimale de la substance en potasse.

III. Sulfate d'ammonium.

Azote. — On dissout dans l'eau 10 gr. de la substance, on étend à 1 litre et l'on décompose 10 C. C. de cette solution dans l'azotomètre (page 511). Le poids de l'azote trouvé en grammes, multiplié par 500, donne la teneur centésimale de la substance en azote.

Essai qualitatif pour sulfocyanure d'ammonium. — On mélange une solution aqueuse de la substance avec quelques gouttes de solution de perchlorure de fer et d'acide chlorhydrique; en présence de sulfocyanure d'ammonium, il se produit une coloration rouge de sang.

IV. Sang desséché et poudre de cuir.

a. *Azote.* — On brûle avec de la chaux sodée 0,5 à 0,7 gr. de la substance et l'on recueille l'ammoniaque dégagée dans 20 C. C. d'acide sulfurique demi-normal (page 508).

b. *Acide phosphorique.* — On mélange 5 gr. de la substance avec 20 gr. d'un mélange à parties égales d'azotate de potassium et de carbonate de sodium en poudre fine, on chauffe d'abord doucement et l'on élève peu à peu la température jusqu'au rouge. Après le refroidissement, on introduit le creuset dans un gobelet de verre, on l'arrose avec environ 100 C. C. d'eau, on couvre avec un verre de montre et l'on ajoute 80 C. C. d'acide azotique, en les faisant couler le long des parois du vase, après avoir soulevé légèrement le verre de montre. Lorsque la masse fondue s'est dissoute, on filtre le liquide dans une capsule de porcelaine, on lave le creuset, le gobelet de verre et le filtre avec de l'eau, on concentre par évaporation le liquide filtré à environ 100 C. C., on précipite avec 100 C. C. de solution molybdique et l'on procède ensuite d'après la page 503. (On laisse reposer pendant une demi-heure dans un gobelet de verre couvert la solution ammoniacale du phospho-molybdate d'ammonium, afin que l'acide silicique qu'elle peut contenir puisse se précipiter, on filtre et on ajoute la mixture de magnésie.)

4. ENGRAIS AZOTÉS ET PHOSPHATÉS.

I. Guano du Pérou brut.

a. *Azote.* — A l'aide d'un fil de platine en spirale, on mélange 0,5 à 0,7 gr. de la substance avec de la chaux sodée et l'on brûle en recueillant l'ammoniaque dégagée dans 20 C. C. d'acide sulfurique demi-normal (page 508). Si le guano est très humide, on le broie d'abord avec 2 parties d'un mélange de 100 gr. de gypse cuit et environ 3 C. C. d'acide sulfurique pur concentré¹, et l'on prend pour le dosage de l'azote 1,5 à 2 gr. de ce mélange.

b. *Acide phosphorique.* — Comme il est indiqué page 521, on fait bouillir pendant un quart d'heure, dans un ballon d'un demi-litre, 10 gr. de la substance avec 100 C. C. d'eau et 40 C. C. d'acide azotique concentré, on ajoute 10 C. C.

¹ Lorsqu'on mélange du guano du Pérou très humide avec du gypse cuit, il se dégage de grandes quantités d'ammoniaque; il est, par suite, indispensable d'employer du gypse acide.

d'acide chlorhydrique et 2 gr. de chlorate de potassium, on fait bouillir encore pendant une demi-heure, on étend à 500 C. C., on précipite 50 C. C. du liquide filtré avec 150 C. C. de solution molybdique et on opère ensuite d'après la page 505. Le poids du pyrophosphate de magnésium, multiplié par 64, donne la teneur centésimale de la substance en acide phosphorique.

c. *Humidité*⁴. — On pèse 1 à 2 gr. de la substance dans une petite nacelle en porcelaine (fig. 128) et on glisse celle-ci dans le milieu du tube *mn* (fig. 129), qui est disposé dans le bain-marie *a*, comme le montre la figure, et dont les deux extrémités sont soudées aux parois de ce dernier. En *m*, on ferme le tube avec le tube *b* ouvert à l'air libre et rempli de morceaux de pierre ponce imbibés d'acide sulfurique concentré; en *n* on adapte l'appareil à boules *c*, contenant 20 C. C. d'acide sulfurique demi-normal et à l'aide du tube *d* on fait communiquer l'appareil à boules avec un aspirateur, au moyen duquel on fait passer lentement un courant d'air à travers l'appareil.



Fig. 128. Nacelle en porcelaine.

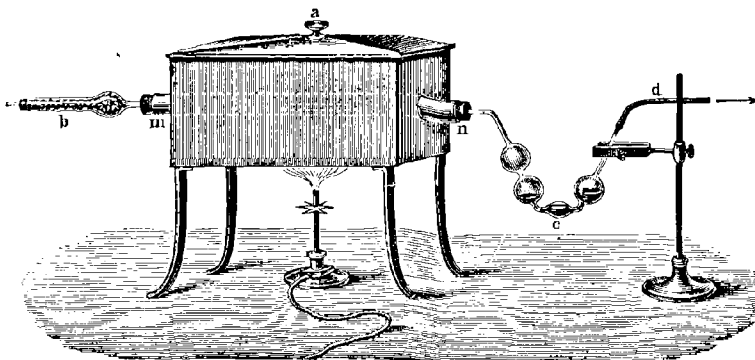


Fig. 129. Appareil pour la dessiccation du guano.

Au bout d'une heure, la dessiccation est terminée, et en pesant la nacelle refroidie dans l'exsiccateur on détermine la perte de poids éprouvée par la substance. On verse le contenu de l'appareil à boules dans une capsule en porcelaine, avec de la soude 1/4 normale on titre l'ammoniaque dégagée du guano, on retranche celle-ci de la perte de poids totale et on compte le reste comme humidité.

d. *Cendre*. — Dans un creuset de platine on incinère 5 gr. de la substance à une température aussi basse que possible et on pèse la cendre.

II. Guano du Pérou désagrégé.

a. *Azote*. — On le dose de la même manière que dans le guano brut (page 525).

⁴ Lorsqu'on dessèche le guano du Pérou, il perd, indépendamment de son humidité, l'azote qui se trouve sous forme de combinaisons ammoniacales volatiles; c'est pourquoi il est nécessaire de déterminer la quantité de cet azote, afin de pouvoir calculer, d'après la perte de poids totale que le guano éprouve par la dessiccation, la teneur réelle en humidité.

b. *Acide phosphorique soluble.* — On le dose comme dans les superphosphates (page 523).

c. *Acide phosphorique total.* — On le dose comme dans le guano brut (page 525).

III. Poudre d'os.

a. *Acide phosphorique.* — Dans un creuset de platine on introduit 5 gr. de la substance, puis on chauffe au contact de l'air, d'abord doucement, et ensuite on élève la température au rouge faible, en inclinant le creuset, jusqu'à ce que le résidu soit devenu blanc. On fait tomber ce dernier dans un ballon d'un demi-litre, on ajoute environ 15 C. C. d'acide azotique et un peu d'eau, on fait bouillir pendant environ 10 minutes, on étend avec 200 C. C. d'eau à peu près, on ajoute de la lessive de soude jusqu'à ce qu'il se produise un trouble persistant, on éclaircit la liqueur avec quelques gouttes d'acide azotique, on remplit le ballon jusqu'à la marque et l'on prend pour le titrage 50 C. C. de la solution. Les centimètres cubes de solution d'urane employés indiquent la teneur centésimale de la poudre d'os en acide phosphorique. Si l'addition de la solution d'acétate de sodium donne lieu à un trouble, on précipite 50 C. C. de la solution avec 120 à 140 C. C. de solution molybdique et l'on procède ensuite d'après la page 505.

b. *Azote.* — On brûle avec de la chaux sodée 1 gr. de la substance et on recueille l'ammoniaque dégagée dans 20 C. C. d'acide sulfurique demi-normal (p. 508).

c. *Humidité.* — On dessèche sur un verre de montre, à 110°, 4 à 5 gr. de la substance, et avec la diminution de poids on calcule la teneur centésimale en humidité.

d. *Degré de finesse.* — Le degré de finesse offre aussi de l'importance pour la détermination de la valeur de la poudre d'os. Pour l'exprimer en nombres, on tamise 50 à 100 gr. de la poudre à essayer, en se servant, comme l'a proposé *Stohmann*, des trois tamis les plus fins que fournit le fabricant *Hugershoff* de Leipzig. Le n° I de ces tamis a 1089 mailles par centimètre carré, le n° II, 484, et le n° III, 256; il y a par conséquent par millimètre carré 11 mailles dans le n° I, 5 mailles dans le n° II et 2 mailles $\frac{1}{2}$ dans le n° III. Ce qui reste sur le tamis n° III constitue le n° IV.

IV. Poudre d'os désagrégée.

a. *Acide phosphorique soluble.* — On le dose comme dans les superphosphates (page 523).

b. *Acide phosphorique total.* — Dans un ballon d'un demi-litre, on introduit 10 gr. de la substance avec environ 100 C. C. d'eau et 40 C. C. d'acide azotique, et on chauffe jusqu'à l'ébullition pendant une heure en ajoutant par portions 2 à 3 gr. de chlorate de potassium et 10 C. C. d'acide chlorhydrique; il faut avoir soin de détacher les particules adhérentes aux parois du ballon, en faisant tourner celui-ci de temps en temps. On étend ensuite avec de l'eau, on remplit le ballon jusqu'à la marque, on agite et on filtre. Dans 50 C. C. du liquide filtré on titre l'acide phosphorique avec la solution d'urane, d'après la page 504.

Les centimètres cubes de solution d'urane employés, divisés par 2, donnent la teneur centésimale en acide phosphorique.

c. *Azote.* — On le dose comme dans la poudre d'os non désagrégée.

V. Poudre de corne, engrais de poissons, chair musculaire desséchée.

a. Azote. — On brûle avec de la chaux sodée environ 0,70 gr. de la substance et on recueille l'ammoniaque qui se dégage dans 20 C.C. d'acide sulfurique demi-normal (page 508).

b. Acide phosphorique. — On mélange 5 gr. de la substance avec 16 à 20 gr. d'un mélange à parties égales d'azotate de potassium et de carbonate de sodium en poudre fine, et on chauffe en élevant très lentement la température jusqu'à ce que la masse portée au rouge soit entrée en fusion. Après refroidissement, on introduit le creuset dans un gobelet de verre, on verse par-dessus environ 200 C.C. d'eau, on couvre avec un verre de montre et l'on ajoute 60 à 70 C. C. d'acide azotique, que l'on fait couler le long des parois du vase en soulevant légèrement le couvercle. Lorsque la masse fondue s'est dissoute, on verse le liquide dans un ballon d'un demi-litre, on ajoute une lessive de soude, jusqu'à ce qu'il se produise un léger trouble persistant, que l'on fait disparaître avec quelques gouttes d'acide azotique, on remplit jusqu'à la marque, on agite, on filtre à travers un filtre sec, et dans 50 C. C. du liquide filtré on dose l'acide phosphorique à l'aide de la solution d'urane d'après la page 504. Les centimètres cubes de solution d'urane employés donnent directement la teneur centésimale de la substance en acide phosphorique.

Si l'addition de l'acétate de sodium produit un trouble, il faut doser l'acide phosphorique par le molybdate d'ammonium (page 503).

5. ANALYSE DES SELS POTASSIQUES.

a. Potasse. — Dans un ballon d'un litre on introduit la substance réduite en poudre fine, on verse par-dessus environ 400 C.C. d'eau, on chauffe à l'ébullition et l'on ajoute goutte à goutte une solution de chlorure de baryum, jusqu'à ce qu'elle ne produise plus de précipité. Le sulfate de baryum se dépose presque instantanément, de sorte que l'on peut facilement éviter un grand excès de chlorure de baryum. Lorsque le liquide est refroidi, on remplit le ballon jusqu'à la marque, on agite, on filtre à travers un filtre sec, on évapore à siccité avec du chlorure de platine une partie mesurée du liquide filtré et on procède ensuite d'après la page 518. Voici maintenant la marche suivie dans chaque cas particulier :

1. Sels potassiques avec moins de 20 pour 100 de potasse (kainite brute et kainite préparée, carnallite, sulfate de potasse brut, sulfate de potasse et de magnésie brut). — 20 gr. de substance sont dissous dans l'eau et le volume de la dissolution est porté à 1 litre; 50 C.C. du liquide filtré sont évaporés avec 30 C.C. de solution de platine; le chlorure de potassium et de platine multiplié par 19,5 donne la teneur centésimale en potasse.

2. Sels potassiques avec 20 à 30 pour 100 de potasse (sulfate de potasse et de magnésie cristallisé, engrais potassique concentré). — 20 gr. de substance sont dissous dans l'eau et le volume de la solution est porté à 1 litre; 25 C. C. du liquide filtré sont évaporés avec 15 C. C. de solution de platine; le chlorure de potassium et de platine, multiplié par 38,6, donne la teneur centésimale en potasse.

3. *Sels potassiques avec 30 à 40 pour 100 de potasse* (engrais potassiques tri et quadricentré, sulfate de potasse). — 15 gr. de la substance sont dissous dans l'eau et la solution est étendue à 1 litre; 20 C. C. du liquide filtré sont évaporés avec 10 C. C. de solution de platine; le chlorure de potassium et de platine, multiplié par 64,35, donne la teneur centésimale en potasse.

4. *Sels potassiques avec plus de 40 pour 100 de potasse* (sel potassique quinquiconcentré, chlorure de potassium, sulfate de potassium pur). — 10 gr. de la substance sont dissous dans l'eau et le volume de la solution est porté à un litre; 25 C. C. du liquide filtré sont évaporés avec 10 C. C. de solution de platine; le chlorure de platine et de potassium, multiplié par 77,2, donne la teneur centésimale en potasse.

b. *Chlore*. — Dans un ballon d'un demi-litre on dissout à chaud 10 gr. de la substance dans environ 200 C. C. d'eau distillée, on laisse refroidir, on remplit le ballon jusqu'à la marque, on filtre, et dans 25 C. C. du liquide filtré on dose le chlore par la méthode volumétrique.

c. *Eau*. — Dans un creuset de platine couvert on chauffe au rouge à peine visible 4 à 5 gr. de la substance et avec la perte de poids on calcule la teneur centésimale en eau.

d. *Résidu insoluble*. — Dans une capsule de porcelaine on introduit 10 gr. de la substance avec environ 100 C. C. d'eau, on chauffe à l'ébullition et l'on filtre la dissolution à travers un petit filtre. On traite de nouveau le résidu à l'ébullition par 100 C. C. d'eau, on verse sur le filtre, on lave complètement avec de l'eau bouillante, on dessèche, on calcine et on pèse.

6. ANALYSE DES ENGRAIS MIXTES.

(Superphosphates et sels ammoniacaux, superphosphates et sels potassiques, superphosphates et sels potassiques et ammoniacaux, superphosphates et salpêtre.)

a. *Acide phosphorique soluble et acide phosphorique total*. — On les dose comme dans les superphosphates (page 525).

b. *Potasse*. — On chauffe à l'ébullition dans une capsule de porcelaine 40 gr. de la substance avec environ 150 C. C. d'eau, on laisse reposer quelques instants, puis on verse le liquide dans un ballon d'un litre, on chauffe encore le résidu avec environ 50 C. C. d'eau et l'on verse le tout dans le ballon. Après refroidissement, on remplit celui-ci jusqu'à la marque, on agite, ou l'on filtre à travers un filtre sec. On mesure 100 C. C. du liquide filtré dans un petit ballon de 200 C. C. on chauffe à l'ébullition, on mélange avec du chlorure de baryum, tant qu'il se forme un précipité, on ajoute ensuite de l'eau de baryte jusqu'à réaction fortement alcaline, on laisse refroidir, on remplit le ballon jusqu'à la marque, on agite et on filtre à travers un filtre sec. On mesure 100 C. C. du liquide filtré dans un autre ballon de 200 C. C., on chauffe à l'ébullition, on précipite par le carbonate d'ammonium, on laisse refroidir, on remplit jusqu'à la marque, on agite et l'on filtre à travers un filtre sec. On évapore au bain-marie à siccité, dans une capsule en porcelaine tarée, 100 C. C. du liquide filtré, on chauffe le résidu jusqu'à volatilisation complète des sels ammoniacaux, en évitant de chauffer trop fortement,

on pèse la capsule refroidie sur une balance à tare, on reprend le résidu avec de l'eau, on filtre à travers un petit filtre dans une capsule en porcelaine, on lave bien avec de l'eau; au liquide filtré on ajoute 3,5 C.C. de solution de platine par décigr. de résidu, on évapore à siccité au bain-marie et l'on opère ensuite d'après la page 518. Le chlorure de potassium et de platine, multiplié par 19,3, donne la teneur centésimale de la substance en potasse.

c. Azote. — 1. Si l'azote se trouve exclusivement sous forme de *sel ammoniacal*, on introduit 20 gr. de la substance dans un ballon d'un demi-litre avec environ 400 C.C. d'eau, on laisse reposer pendant une demi-heure environ en agitant fréquemment, on remplit jusqu'à la marque, on agite et l'on introduit 40 C.C. du liquide dans l'azotomètre (page 511).

Le poids de l'azote obtenu en grammes, multiplié par 250, donne la teneur centésimale de la substance en azote.

2. S'il y a aussi de l'azote sous forme de combinaison *organique*, on brûle 0,7 à 1 gr. de la substance avec de la chaux sodée (page 508).

5. Si l'azote se trouve entièrement ou partiellement sous forme d'*acide azotique*, on traite 0,7 à 1 gr. de la substance d'après la méthode de *Dumas* (page 506).

7. ANALYSE DE LA POUDRETTE.

a. Azote. — On mélange 0,5 à 0,7 gr. de la substance avec de la chaux sodée et on brûle en recueillant l'ammoniaque dégagée dans 20 C.C. d'acide sulfurique demi-normal (page 508).

b. Acide phosphorique et cendre. — On incinère 20 gr. de la substance dans une capsule en platine. On fait tomber la cendre (pesée, si c'est nécessaire) dans un ballon d'un quart de litre, on la dissout à chaud dans environ 20 C.C. d'acide chlorhydrique et un peu d'eau, on remplit le ballon jusqu'à la marque, on filtre, on précipite 50 C.C. du liquide filtré avec 150 C.C. de solution molybdique et l'on opère ensuite d'après la page 502.

c. Potasse. — On mesure 100 C.C. de la solution obtenue en *b* dans un petit ballon de 200 C.C., on neutralise la majeure partie de l'acide libre avec de l'ammoniaque liquide, on chauffe à l'ébullition, on précipite par le chlorure de baryum, on ajoute de l'eau de baryte jusqu'à réaction nettement alcaline, on chauffe encore, on laisse refroidir, on remplit jusqu'à la marque, on agite et l'on filtre à travers un filtre sec. On mesure 100 C.C. du liquide filtré dans un autre ballon de 200 C.C., on chauffe à l'ébullition, on précipite par le carbonate d'ammonium, on laisse refroidir, on remplit jusqu'à la marque, on agite et on filtre à travers un filtre sec. Maintenant on évapore à sec au bain-marie dans une capsule en platine tarée 100 C.C. du liquide filtré, on chauffe le résidu jusqu'à élimination de tous les sels ammoniacaux, on détermine approximativement le poids du résidu en repesant la capsule, on dissout dans un peu d'eau et l'on filtre à travers un petit filtre dans une capsule en porcelaine. On mélange le liquide avec 3,5 C.C. de solution de platine par décigramme de résidu, et l'on opère ensuite d'après la page 518.

8. APPENDICE.
Facteurs par lesquels il faut multiplier la substance trouvée pour avoir la substance cherchée.

SUBSTANCE CHERCHÉE	SUBSTANCE TROUVÉE	FACTEUR
Acide azotique (anhydride) : Az^2O^5 .	Ammoniaque : $2(AzH^3)$.	3,176
Acide azotique (anhydride) : Az^2O^5 .	Azote : $2Az$.	3,857
Acide phosphorique (anhydride) : Ph^2O^5 .	Phosphate de calcium tribasique : $Ca^2Ph^2O^8$.	0,458
Acide phosphorique (anhydride) : Ph^2O^5 .	Phosphate de fer : $(FePhO^4)$.	0,470
Acide phosphorique (anhydride) : Ph^2O^5 .	Pyrophosphate de magnésium : $Mg^2Ph^2O^7$.	0,640
Acide phosphorique (anhydride) : Ph^2O^5 .	Pyrophosphate de sodium : $Na^2Ph^2O^7$.	0,534
Acide sulfurique (anhydride) : SO^5 .	Sulfate de baryum : $BaSO^4$.	0,545
Ammoniaque : $2(AzH^3)$.	Acide sulfurique (anhydride) : SO^5 .	0,425
Ammoniaque : AzH^3 .	Azote : Az .	1,214
Ammoniaque : AzH^3 .	Chlorure d'ammonium : AzH^4Cl .	0,518
Azote : $2Az$.	Acide azotique (anhydride) : Az^2O^5 .	0,259
Azote : $2Az$.	Acide sulfurique (anhydride) : SO^5 .	0,350
Azote : Az .	Ammoniaque : AzH^3 .	0,823
Carbonate de calcium : $CaCO^3$.	Acide carbonique (anhydride) : CO^2 .	2,273
Carbonate de magnésium : $MgCO^3$.	Acide carbonique (anhydride) : CO^2 .	1,909
Carbonate de magnésium : $MgCO^3$.	Pyrophosphate de magnésium : $Mg^2Ph^2O^7$.	0,360
Chlorure de potassium : $2KCl$.	Chlorure de potassium et de platine : $(KCl)^2, PtCl^4$.	0,305
Chlorure de sodium : $NaCl$.	Chlore : Cl .	1,649
Oxyde de calcium : CaO .	Acide carbonique (anhydride) : CO^2 .	1,275
Oxyde de calcium : CaO .	Carbonate de calcium : $CaCO^3$.	0,560
Oxyde de magnésium : $2MgO$.	Pyrophosphate de magnésium : $Mg^2Ph^2O^7$.	0,360
Oxyde de potassium : K^2O .	Chlorure de potassium : $2KCl$.	0,652
Oxyde de potassium : K^2O .	Chlorure de potassium et de platine : $(KCl)^2, PtCl^4$.	0,195
Phosphate de calcium : $Ca^2Ph^2O^8$.	Acide phosphorique : Ph^2O^5 .	2,185
Phosphate de calcium : $Ca^2Ph^2O^8$.	Pyrophosphate de magnésium : $Mg^2Ph^2O^7$.	1,396
Sulfate de calcium : $CaSO^4$.	Sulfate de baryum : $BaSO^4$.	0,585
Sulfate de potassium : K^2SO^4 .	Chlorure de potassium et de platine : $(KCl)^2, PtCl^4$.	0,556

CHAPITRE X

MATIÈRES EXPLOSIVES ET ALLUMETTES

I. POUDRE A TIRER.

Matières premières. — Le *salpêtre* et le *soufre* sont presque toujours achetés à l'état raffiné à d'autres fabriques, tandis que le *charbon de bois* est généralement préparé dans la poudrière même.

Salpêtre¹. — L'essai du salpêtre se borne généralement à la détermination de la teneur en humidité, en chlore et en azotate de sodium. Lorsque, comme cela a lieu ordinairement, les cristaux sont petits et n'adhèrent pas les uns aux autres, la teneur en humidité ne peut pas dépasser 0,5 à 1 pour 100.

Teneur en eau. — Pour déterminer la teneur en eau, on pèse dans un creuset en platine ou en porcelaine un échantillon de 1 à 2 gr., on chauffe avec précaution jusqu'à ce que la masse commence à entrer en fusion et l'on pèse de nouveau.

Chlore. — Un essai qualitatif à l'aide de l'azotate d'argent est ordinairement suffisant. Dans plusieurs fabriques de poudre on exige que la solution du salpêtre soit à peine troublée par le sel d'argent. Dans un verre conique on dissout, en agitant, 10 gr. du salpêtre à essayer dans 40 C. C. d'eau distillée, on filtre et on mélange 20 C. C. du liquide filtré avec 5 gouttes d'une solution d'azotate d'argent à 1,1 de densité. En France, le salpêtre ne doit pas renfermer plus de 3 millièmes de chlorure de potassium. D'après les instructions de l'artillerie autrichienne, on ne tolère que 1/5000 de chlore dans le salpêtre une fois raffiné et seulement 1/20000 dans le salpêtre deux fois raffiné. Pour s'assurer s'il en est ainsi, on prépare d'avance deux solutions de chlorure de sodium, dont l'une contient 0,0125 gr. et l'autre 0,085 gr. de ce sel par litre; et, mesurant des volumes égaux de ces liqueurs, puis les mélangeant avec de l'azotate d'argent, on s'en sert comme terme de comparaison pour apprécier l'intensité du trouble que donne la solution du salpêtre avec le sel d'argent. C'est seulement lorsqu'on doute que le salpêtre soit suffisamment exempt de chlore qu'on dose ce dernier par la méthode de *Mohr* (titrage par la solution d'argent, avec le chromate de potassium comme indicateur), mais un salpêtre pour lequel ce dosage est nécessaire est généralement rejeté immédiatement.

¹ Voyez page 437.

Azotate de sodium. — Pour constater l'absence de l'azotate de sodium, on dissout à l'ébullition 20 gr. de salpêtre et on laisse cristalliser, puis sur un fil de platine on chauffe une goutte de l'eau mère dans une flamme d'alcool; celle-ci ne doit pas se colorer en jaune.

Analyse complète du salpêtre raffiné. — On pèse 100 gr. au moins de salpêtre et l'on détermine la teneur en humidité, en résidu insoluble, en chlore, en acide sulfurique (ce dernier manque généralement), en calcium, en magnésium, en sodium et en potassium. L'*humidité* est déterminée comme il a été dit plus haut; pour déterminer le *résidu insoluble*, on dissout le salpêtre et on filtre la dissolution à travers un petit filtre desséché à 100 ou 120°. Du liquide filtré on précipite le *chlore* sous forme de chlorure d'argent, on laisse celui-ci se déposer pendant 24 heures, on le sépare par le filtre et on le pèse, ou bien on transforme le chlorure d'argent en argent métallique que l'on pèse, et dans ce but on chauffe le chlorure au rouge dans un creuset de *Rose* au milieu d'un courant d'hydrogène, ou bien encore on enveloppe le filtre dans une lame mince de plomb pur et l'on couple le plomb dans un moufle ou à l'aide du chalumeau, jusqu'à ce qu'il reste un bouton d'argent pur. L'*acide sulfurique* (s'il est présent) est précipité de la solution, additionnée d'une faible quantité d'acide chlorhydrique, au moyen de quelques gouttes de chlorure de baryum. Pour concentrer les traces des *sels de calcium, de magnésium et de sodium*, on dissout dans l'eau bouillante 100 gr. de salpêtre et 1,5 gr. de chlorure de potassium (pour transformer l'azotate de potassium en chlorure) et l'on mélange avec 500 C. C. d'alcool à 96 pour 100. On sépare par filtration l'azotate de potassium précipité et on le lave avec de l'alcool concentré, on distille le liquide filtré et on l'évapore à siccité, on dissout le résidu dans un peu d'eau bouillante, on mélange de nouveau avec de l'alcool et l'on recommence la même opération. Dans le résidu dissous dans l'eau on précipite le calcium par l'oxalate d'ammonium, le magnésium avec un peu de phosphate d'ammonium; du liquide filtré on élimine l'acide phosphorique par le perchlorure de fer et le carbonate d'ammonium, on évapore à sec le liquide filtré, on chauffe au rouge, afin d'expulser les sels ammoniacaux; enfin on précipite le *potassium* par le chlorure de platine, on évapore à sec le liquide filtré, on calcine dans un courant d'hydrogène, et par lavage et dessiccation du liquide filtré on obtient le *chlorure de sodium*.

Soufre. — Le soufre, que l'on achète à l'état raffiné en blocs ou plus rarement en canons, est généralement chimiquement pur, lorsqu'il est préparé avec un soin suffisant. En Autriche, on ne tolère que 1/8 pour 100 de résidu de vaporisation. On n'a à rechercher la présence de l'*arsenic* que lorsque le soufre brut a été préparé avec des pyrites; mais on emploie presque exclusivement pour le raffinage le soufre brut de Sicile. Lorsqu'on pulvérise le soufre dans les tonnes avec des gobilles en fonte, il peut se charger de petites quantités de fer.

Arsenic. — Dans le cas de la présence d'arsenic, l'extrait du soufre par le sulfure d'ammonium donne un précipité jaune de sulfure d'arsenic, lorsqu'on y ajoute de l'acide sulfurique.

Fer. — Le fer reste sous forme de peroxyde lorsqu'on brûle le soufre.

Charbon de bois. — La composition et les propriétés du charbon sont extrêmement variables. Cependant il est presque toujours préparé dans les poudreries.

qui choisissent la matière, du bois léger, et règlent la température de la carbonisation suivant les besoins, et il n'est qu'exceptionnellement soumis à une analyse exacte. On détermine quelquefois, le jour de la carbonisation, la *substance sèche du bois* et l'on conduit alors la carbonisation de façon à obtenir en charbon 29 à 31 p. 100 de la substance sèche trouvée.

Le *charbon roux*; qui est employé, comme on le sait, pour préparer des poudres à combustion rapide et à action vive, doit offrir dans sa cassure une couleur brunâtre, ressemblant un peu à celle du velours noir passé; il doit brûler avec une flamme peu éclatante, et se dissoudre en partie dans une lessive de potasse bouillante avec une couleur brune.

Le *charbon noir*, habituellement employé pour la poudre à mousquet, la poudre à canon et la poudre de mine, diffère peu, quant à son aspect et ses autres propriétés, du charbon en meules ordinaire. Si l'on cherche à écrire avec le charbon sur une planche rugueuse, celui-ci donne un trait sec s'il n'est pas assez cuit, et un trait gras s'il l'est trop; en outre, ce dernier est extrêmement friable.

Carbone et hydrogène. — Tous ces charbons contiennent, outre le carbone, de grandes quantités d'oxygène et d'hydrogène. Ces corps ne peuvent être déterminés que par l'*analyse élémentaire* ordinaire (voy. p. 31), pour l'exécution de laquelle les fabriques de poudre ne sont que rarement disposées.

À la place de l'analyse élémentaire, on peut se servir de la méthode indiquée par *Berthier* pour la détermination de l'effet calorifique des combustibles (p. 38).

Autres éléments. — Pour déterminer l'humidité, on dessèche le charbon à 100° dans un creuset de platine; pour déterminer les *éléments volatils*, on chauffe ensuite au rouge, le creuset étant couvert, jusqu'à ce que les gaz dégagés cessent de brûler; enfin, pour trouver la *cencre*, on brûle le résidu charbonneux après avoir découvert le creuset. La cencre traitée par l'acide chlorhydrique étendu doit se dissoudre sans laisser des grains de sable (mêlés accidentellement) qui, lors du mélange des matériaux de la poudre, pourraient donner lieu à des accidents.

Détermination de la température d'inflammation du charbon de bois. — Dans ce but, on enflamme un échantillon de charbon pulvérisé sur une baguette métallique, en chauffant peu à peu une des extrémités de celle-ci. Pour déterminer la température, cette baguette est munie de cavités remplies de mercure dans lesquelles sont placés des thermomètres, avec les indications desquels on peut calculer, d'après les lois de la conductibilité, les températures des points plus fortement chauffés situés au delà des thermomètres.

Fabrication. — Voyez *Produit*.

Produit. — La poudre est d'abord soumise à un essai *analytique* (détermination de la teneur en humidité, en salpêtre, en soufre, en charbon), puis à un essai *physique* (division et mélange des éléments, densité); on détermine ensuite la quantité et la composition des *produits de l'explosion* et enfin la *force* de la poudre (expériences calorimétriques, épreuves de la poudre, force brisante, essais chronoscopiques, etc.).

L'essai de la poudre destinée à l'artillerie comprend : *a.* Un examen à la loupe, dans lequel la poudre doit se montrer non anguleuse et exempte de particules aiguës et de poussière; *b.* Une comparaison de la couleur et du poli avec des échantillons de poudre normale; *c.* Un essai de la grosseur du grain à l'aide d'un tamis; *d.* Une

détermination de la teneur en humidité ; *e*. Une détermination des densités relative et cubique ; la moyenne des pesées de 1,5 hectolitre de poudre doit donner un poids par litre compris entre 950 et 1015 grammes ; *f*. Enfin une détermination de la force balistique, par exemple à l'aide du chronographe de *Le Boulangé*, de l'appareil d'*Uchatius* ou de *Wagner* (voy. plus loin), etc.

Essai analytique de la poudre. — La poudre offre généralement la composition suivante : azotate de potassium 75 pour 100, soufre 10 à 12 pour 100, charbon 13 à 14 pour 100 et humidité 1 pour 100. On emploie ordinairement les méthodes suivantes :

Humidité. — Pour déterminer l'humidité on dessèche la poudre avec précaution à 50 ou 60°, ou mieux encore dans le vide en présence d'acide sulfurique. A une plus haute température, il pourrait se volatiliser du soufre. (L'odeur particulière qui se dégage dans les séchoirs des poudreries semble devoir être attribuée à la volatilisation d'une certaine quantité de soufre.) La poudre broyée est étendue sur des verres de montre et desséchée, jusqu'à ce que trois pesées effectuées à douze heures de distance ne diffèrent plus.

Salpêtre. — *a. Premier procédé.* — Sur un filtre préalablement pesé sec, puis humecté avec de l'eau bouillante, on fait tomber 2 à 5 gr. de la poudre broyée et on lave avec de petites quantités d'eau bouillante. Au lieu du filtre pesé, on peut aussi employer deux filtres de même poids placés l'un dans l'autre, dont l'extérieur sert de contrepoids lors de la pesée du résidu. Les 20 ou 50 premiers cm. cubes de la solution sont immédiatement recueillis dans une capsule en platine pesée, où on les évapore sur une très petite flamme ou au bain-marie. L'eau de lavage plus étendue qui coule ensuite est évaporée dans un ballon incliné et ensuite versée dans la capsule de platine. On pousse le lavage jusqu'à ce qu'un échantillon du liquide filtré, évaporé sur une lame de platine, ne laisse plus de résidu ; on termine l'évaporation au bain-marie ou au bain d'air, on chauffe le résidu jusqu'à ce qu'il commence à fondre et on pèse. Le résidu resté sur le filtre, soufre et charbon, est également desséché à 80° tout au plus, et pesé.

b. Procédé d'Uchatius. (Méthode aréométrique très rapide). Dans un flacon fermant bien on introduit 20 gr. de poudre, 50 gr. de petit plomb de chasse et 200 gr. d'eau, puis on agite pendant 8 à 10 minutes ; on filtre à travers un filtre sec la solution de salpêtre ainsi obtenue, on pèse 172 gr. = $\frac{4}{5}$ du liquide filtré et on refroidit à la température normale de 17°,5. Si la teneur en salpêtre est normale (75 pour 100), le liquide filtré doit avoir le même poids spécifique qu'une solution de 7,5 gr. de salpêtre dans 100 gr. d'eau. Pour déterminer le poids spécifique, *Uchatius* se sert d'un flotteur en verre creux, qui dans cette solution normale monte à la surface ou mieux reste dans le liquide dans toutes les positions ; le flotteur est lesté avec du mercure et, en limant une baguette de verre massif qu'il porte à son extrémité inférieure, on lui donne le poids spécifique voulu. Si le flotteur tombe au fond, il y a par suite moins de salpêtre dans la poudre, on ajoute alors une certaine quantité d'une solution concentrée ou, dans le cas contraire, d'une solution étendue de salpêtre offrant une concentration telle qu'un volume déterminé de ces solutions corresponde à une teneur en salpêtre de 1 pour 100 plus faible ou plus grande.

Il serait plus commode de remplacer le flotteur d'*Uchatius* par un aréomètre à

tige, dont les divisions de l'échelle correspondraient aux poids spécifiques de solutions de salpêtre contenant de 7 à 8 pour 100 de ce sel. Son degré d'enfoncement dans le liquide donnerait alors immédiatement, sans calcul, la teneur centésimale de la poudre en salpêtre.

Soufre. — *a. Méthode de Luck.* — Dans cette méthode on épuise plusieurs fois par le sulfure de carbone 5 à 10 gr. de poudre desséchée, mais non broyée et, après évaporation du dissolvant, on pèse le soufre resté comme résidu, ou bien on détermine la perte de poids éprouvée par la poudre; mais le résidu de charbon et de salpêtre retient toujours du soufre (probablement à l'état amorphe) dont la quantité est, il est vrai, extrêmement faible et que l'on est obligé de doser à part en le transformant en acide sulfurique. Voici comment on procède : On introduit la poudre dans un petit tube étiré en pointe et bouché avec de la laine de verre, on fixe le tube sur un petit ballon pesé, muni latéralement d'une tubulure et placé sur un bain-marie, et à mesure que le sulfure de carbone distille on le reverse sur la poudre, jusqu'à ce que celle-ci ne renferme plus de soufre.

*b. Dosage du soufre total sous forme d'acide sulfurique*¹. — On peut oxyder le soufre en faisant bouillir 2 à 3 gr. de poudre avec de l'eau régale, jusqu'à ce que tout, même le charbon, se soit dissous en un liquide clair; on évapore ensuite avec un excès d'acide chlorhydrique, afin d'éliminer l'acide azotique, on étend et on précipite par le chlorure de baryum; ou bien, d'après Cloez et Guignet, on fait bouillir 1 gr. de la poudre avec du permanganate de potassium cristallisé exempt d'acide sulfurique, jusqu'à ce que tout soit oxydé et que la couleur rouge du liquide ne disparaisse plus. On dissout le peroxyde de manganèse séparé avec de l'acide chlorhydrique, on chauffe jusqu'à ce que le chlore libre soit expulsé, et l'on précipite par le chlorure de baryum.

A la place de l'ancienne méthode de Gay-Lussac, qui consiste à mélanger la poudre avec une partie de carbonate de sodium et de salpêtre et 6 parties de chlorure de sodium fondu et à faire détoner le mélange en l'introduisant dans un creuset chauffé au rouge, je recommande le procédé suivant, qui est très exact et très commode : Dans une capsule en argent, on mélange 1 gr. de poudre avec une solution concentrée de 3 gr. de soude caustique (préparée avec du sodium, pour l'avoir complètement exempte de soufre), on évapore à sec, on fond et l'on mélange avec de l'azotate de potassium pur, jusqu'à ce que la masse soit devenue d'un blanc pur. On acidifie la dissolution et on la précipite avec du chlorure de baryum, en observant naturellement les précautions que nécessite la présence de l'acide azotique.

Enfin, on peut aussi, après avoir éliminé le salpêtre par lixiviation, brûler au milieu d'un courant d'oxygène le résidu dans une nacelle placée dans un tube de verre. La pointe étirée du tube est adaptée à un tube à boules recourbé en U, dans lequel se trouve de l'acide chlorhydrique chargé de brome. Le soufre brûle en se transformant d'abord en acide sulfureux, puis en acide sulfurique, qui se rassemble dans le tube en U. Après évaporation de l'acide chlorhydrique, du brome, etc., on précipite par le chlorure de baryum.

Charbon. — On le pèse comme résidu après traitement de la poudre par le

¹ Voyez page 595 et suiv.

sulfure de carbone et l'eau. Il est convenable de le soumettre ensuite à une analyse élémentaire. Si l'on effectue la combustion nécessaire pour cette analyse dans une nacelle au milieu d'un courant d'oxygène, on détermine en même temps la *teneur en cendre*. Dans cette cendre se trouvent des traces de fer, de cuivre, d'étain et de zinc provenant des appareils à pulvérisation¹, ainsi que la cendre du graphite employé pour le lissage de la poudre. La teneur en charbon de graphite se trouve naturellement comprise dans la quantité de charbon trouvée. Mais la quantité de graphite employée est peu considérable, c'est à peine si elle s'élève à plus de 0,25 pour 100 du poids de la poudre.

Essai physique de la poudre.

Division et mélange des éléments. — Pour se renseigner sur ces points, desquels dépendent l'homogénéité et l'intensité d'action de la poudre, *Chabrier* recommande l'expérience suivante : On enduit avec de l'empois d'amidon iodé un morceau de carton blanc glacé (ou bien on le recouvre d'une couche d'empois, que l'on expose ensuite à l'action de vapeurs d'iode) et on l'étend avec soin sur une plaque de verre bien plane. Avec la poudre à essayer on forme ensuite une bande annulaire d'environ 7,5 cm. de diamètre intérieur et de 1,2 cm. de largeur, en faisant bien attention à ce que les grains se trouvent placés tout près les uns des autres, mais non les uns sur les autres. En brûlant, la poudre laisse alors une trace qui se compose d'un certain nombre de points serrés les uns contre les autres, et qui paraissent d'autant plus petits et plus plats que les éléments de la poudre ont été pulvérisés plus finement et mélangés plus intimement. Autour de chacun de ces petits points il se forme, au contact de l'iode, un cercle incolore (par suite de la réduction de l'iode par le sulfure de potassium formé, etc.), qui est d'autant plus pur et plus nettement dessiné, que le travail mécanique de la poudre a été plus parfait. Lorsque le mélange est imparfait, il se forme de gros globules de carbonate de potassium qui sont lancés au loin ; toutefois ce phénomène peut également se produire si la poudre est en gros grains. Lorsqu'il y a du soufre en excès, une aréole jaune entoure le cercle incolore. S'il y a du salpêtre en excès, on trouve à la surface des globules noircis du salpêtre non décomposé.

Le *flashing proof* (essai par inflammation) des fabriques anglaises, dans lequel on enflamme un petit tas de poudre sur une plaque métallique polie, ne donne qu'à un œil spécialement exercé les éléments nécessaires pour se rendre compte du degré de perfection de la division et du mélange des éléments. Le mélange est d'autant plus parfait et les proportions des éléments sont d'autant plus convenables que le résidu laissé par la poudre est plus petit.

Densité. — On distingue pour la poudre trois densités différentes : 1^o la densité absolue, 2^o la densité relative, 3^o la densité cubique.

1^o *Densité absolue.* — Cette densité coïncide avec le poids spécifique de la poudre pure, tel qu'il est donné par le pycnomètre, après que les pores les plus petits ont été remplis par le liquide employé pour l'expérience. Naturellement ce

¹ Dans une petite fabrique de poudre que je connais, les gobilles en bronze et en zinc employées pour la pulvérisation perdent en une année plus de 500 kgr. de leur poids. Cette perte doit se retrouver dans la cendre du charbon de la poudre.

dernier ne doit dissoudre aucun des éléments de la poudre. Le meilleur à employer est l'alcool absolu, qui pénètre facilement la poudre, sans en rien dissoudre. On peut aussi calculer facilement la densité en prenant pour base le poids spécifique des éléments de la poudre et la teneur centésimale de celle-ci en ces éléments. La densité absolue oscille entre 1,99 et 2,01, de sorte qu'on peut, sans hésitation, la considérer comme égale à 2.

2° *Densité relative.* — On comprend sous cette dénomination le poids spécifique des grains de poudre avec leurs pores, dans lesquels le liquide du picnomètre ne doit pas pénétrer, tout en remplissant cependant les interstices des grains. C'est la grandeur qui rend le mieux compte du degré de la compression à laquelle la poudre a été soumise. Plus elle se rapproche de la densité absolue, plus la compression a été poussée loin. Malheureusement, ces déterminations présentent des difficultés particulières, qui jusqu'à présent ne permettent que des approximations.

a. On recouvre un *gâteau de poudre* avec une couche très mince d'une substance imperméable à l'eau (par exemple, avec de l'acide stéarique fondu, une solution alcoolique de gomme laque, une pellicule de collodion), après quoi on détermine son poids (g) et la perte de poids (v) qu'il éprouve en le pesant dans

l'eau¹. $\frac{g}{v}$ représente alors la densité relative.

On peut aussi donner au gâteau une forme facile à mesurer exactement, par exemple celle d'un cube avec un côté ayant une longueur déterminée, et alors diviser le poids trouvé par le volume mesuré. Naturellement ces méthodes ne sont pas applicables aux poudres à grains fins.

b. Pour la poudre granulée, on employait autrefois la *méthode dite de Spandau*. Une éprouvette divisée en 100 C.C. est remplie avec de l'alcool absolu jusqu'à 50 C.C.; on pèse ensuite 20 gr. de la poudre à essayer, que l'on verse en une seule fois dans l'alcool, après quoi on lit rapidement sur la graduation, pour savoir de combien de C.C. le niveau de l'alcool s'est élevé. On connaît ainsi le volume de la poudre. Cette méthode repose sur l'hypothèse, d'ailleurs inexacte, que dans ce court espace de temps l'alcool pénètre dans les interstices des grains de poudre, mais non dans leurs pores. *Werther* modifie le procédé de la manière suivante : Il prend une éprouvette sur l'orifice de laquelle s'adapte une plaque de verre usée à l'éméri, il la remplit d'abord avec de l'alcool absolu (a) et, après y avoir versé la poudre pesée (b), l'avoir recouverte avec la plaque de verre et et l'avoir séchée, il la pèse; (c). $a + b - c$ est le poids de l'alcool écoulé, qui, divisé par le poids spécifique de ce dernier, donne le volume de la poudre en C.C. Ce n'est qu'avec les sortes de poudres se rapprochant beaucoup que l'on peut de cette manière arriver à une approximation de la densité relative.

c. *Méthode d'Heeren.* — *Heeren*, essayant la méthode précédente, a trouvé que, quelle que soit la rapidité avec laquelle on fasse la lecture, environ 7 pour 100 du poids de la poudre ou, comme celle-ci est deux fois plus lourde que l'alcool, 14 volumes pour 100 s'imbibent d'alcool. Plus la poudre est poreuse, plus elle

¹ Dans l'eau, la perte de poids en grammes correspond aux centimètres cubes du volume. Avec d'autres liquides, il faut diviser la perte de poids par le poids spécifique de ces liquides.

absorbe d'alcool, plus est faible le volume d'alcool déplacé par les grains de poudre, plus petit paraît le volume d'un poids déterminé de poudre, plus la densité relative cherchée se rapproche de la densité absolue. Cette méthode est par conséquent infidèle. *Heeren* procède de la manière suivante: Il pèse la poudre et détermine d'abord dans l'alcool la densité absolue à l'aide d'un picnomètre construit pour cet usage (une éprouvette haute de 5 cm. avec un diamètre de 2 cm., rodée sur ses bords et munie d'une plaque servant de couvercle). L'air des pores est ensuite éliminé à l'aide de la machine pneumatique, et à cet effet on arrose la poudre versée dans le picnomètre avec un peu d'alcool, on place celui-là sous la cloche de la machine pneumatique et l'on fait le vide jusqu'à ce que l'alcool commence à bouillir. On dessèche ensuite la poudre, sans en perdre, sur plusieurs couches de papier à filtrer, sur lesquelles on promène la poudre à l'aide d'une spatule en corne, jusqu'à ce qu'elle ne mouille plus le papier. Afin d'éliminer les dernières traces d'alcool adhérentes à la surface, on reverse la poudre dans le picnomètre sec, on colle une bande de papier à filtrer sous la plaque servant de couvercle et l'on agite jusqu'à ce que la poudre n'adhère plus au papier, après quoi, ayant enlevé la bande de papier, on pèse de nouveau. Le poids de la poudre se trouve maintenant augmenté de celui de l'alcool qu'elle a retenu dans ses pores.

Nous connaissons le poids de la poudre sèche, G , le poids de l'alcool déplacé par la poudre, g , et celui de l'alcool renfermé dans les pores, g' . Si nous divisons les deux dernières grandeurs par le poids spécifique de l'alcool absolu, 0,784, nous obtenons en C. C. les volumes respectifs v et v' . Leur somme est égale au volume de la poudre avec les pores. Le calcul reste le même, si nous multiplions le poids de la poudre par le poids spécifique de l'alcool, et si nous divisons par la somme des poids g et g' :

$$\frac{G}{\frac{g + g'}{0,784}} = \frac{0,784 \times G}{g + g'}$$

Si, par exemple, nous avons pesé 10 gr. de poudre, si le poids de l'alcool déplacé par la poudre est égal à 5,920 gr. et celui de l'alcool absorbé à 1,568 gr., la densité relative sera $\frac{7,840}{5,488} = 1,428$.

Maintenant, pour obtenir des résultats *approximatifs*, on peut admettre la densité absolue de la poudre = 2 et déterminer seulement la quantité de l'alcool absorbé. Des grandeurs précédentes il n'y a plus alors à déterminer que G , et $g'.v$ est dans ce cas toujours égal à $1/2 G$ en C. C., $v' = \frac{g'}{0,784}$.

Si, comme dans l'exemple précédent, $G = 10$ gr., $v = 5$ C. C.,

$$v' = \frac{1,560}{0,784} = 1,75 \text{ C. C.}$$

La densité relative est alors $\frac{10}{6,75} = 1,485$. Ce procédé suppose que la poudre offre une densité constante, ce qui cependant n'a pas lieu, à cause des grandes différences qu'elle présente dans sa composition. S'il reste un peu d'air dans les

pores, un peu plus d'alcool est déplacé lors de la détermination pycnométrique, g est trouvé d'autant plus grand que g' , le volume de l'alcool absorbé, est plus petit. Malgré cela, la formule $\frac{g+g'}{0,784}$ reste donc exacte.

Si les pores ne se remplissaient pas du tout, g' serait égal à 0, c'est-à-dire que la densité absolue trouvée serait identique avec la densité relative.

d. L'appareil imaginé par le capitaine Halecek et qui est en usage en Autriche est une sorte de volumètre, dans lequel le liquide déplacé est du mercure; il se compose :

α . D'un tube en verre ouvert au deux bouts et divisé en millimètres. Aux deux extrémités sont mastiquées des montures munies de pas de vis. La capacité est déterminée de deux en deux millimètres par mensuration avec du mercure.

β . D'une petite cloche en acier tournée avec beaucoup de soin. Elle est vissée par son sommet percé d'un trou sur l'une des extrémités de α . Son ouverture peut être fermée, de façon à ne pas laisser passer le mercure, au moyen d'une plaque d'acier poli fileté. Sa capacité est déterminée une fois pour toutes.

γ . D'un trépied qui peut être vissé sur l'autre extrémité de α et qui le ferme également par l'intermédiaire d'une garniture en caoutchouc, de façon à ne pas laisser passer le mercure.

Pour la poudre à grains fins, il y a en outre un petit filtre en gaze de soie (δ), que l'on place dans la cloche β , de façon que l'orifice dont le sommet de celle-ci est pourvu soit suffisamment fermé pour que les grains de poudre ne puissent pas tomber de la cloche dans le tube.

On place d'abord l'appareil sur l'extrémité correspondant au trépied, on ouvre la cloche et on verse un volume mesuré de mercure, on pousse un peu le petit filtre dans le tube de verre et, par-dessus, on verse dans la cloche la poudre pesée. On couvre celle-là avec sa plaque, on visse solidement et on retourne l'appareil. On dévisse γ et on visse à sa place un tube muni d'une garniture fileté, qui communique avec une pompe à air. Le vide étant fait, on lit le niveau du mercure dans le tube et l'on fait le calcul suivant :

Supposons que la cloche ait une capacité de 30 C. C., que chaque division du tube corresponde à 5 C. C. et que l'on ait introduit dans l'appareil 44 C. C. de mercure et 20 gr. de poudre; si maintenant on a lu sur le tube, une fois le vide fait, 54 mm., le volume de la cloche et celui du mercure contenu dans le tube

$$= 30 + \frac{54}{2} = 57 \text{ C. C.};$$

en retranchant 44 C. C. de ces 57 C. C., on a le volume de la poudre 13 C. C., la densité relative est par suite $\frac{20}{13} = 1,539$.

e. La méthode employée à Waltham-Abbey, en Angleterre, repose sur les mêmes principes, mais au lieu de mesurer on pèse. Un vase en verre de forme ovoïde est muni de deux robinets d'acier mastiqués en deux points opposés; l'un de ces robinets se termine par un ajutage en pointe tourné par en bas, qui plonge dans du mercure, tandis que sur le robinet supérieur est fixé un tube de verre ayant au moins 760 mm. de longueur, dont l'extrémité supérieure communique avec la machine pneumatique. En faisant le vide, on remplit le vase de verre avec du mercure, on ferme le robinet, on dévisse les ajutages et on pèse.

Après avoir vidé le vase, on y introduit d'abord une quantité pesée de poudre, 100 gr. par exemple, et on le remplit de nouveau avec du mercure en faisant le vide. Une toile métallique adaptée sur l'orifice intérieur des robinets s'oppose à la pénétration de la poudre dans ces derniers. Si l'on recommence la pesée, on trouve une différence de poids, parce que la poudre a déplacé un certain volume de mercure. Exemple :

Vase avec le mercure seul	4138 gr.
Vase avec la poudre et le mercure.	3434 —
	704 gr.
Si l'on y ajoute le poids de la poudre.	100 —
	804 gr.

On a pour le poids du mercure déplacé par la poudre. . . . 804 gr.

Ou $\frac{804}{13,56} = 59,3$ C. C., et $\frac{100 \text{ gr.}}{59,3 \text{ C. C.}} = 1,689$ la densité relative de la poudre.

f. Pour les *poudres modernes à gros grains* (*poudres Pellet, pebble, prismatique*), on emploie en Angleterre le procédé suivant. Le grain de poudre pesé est fixé à la pointe d'une baguette en fer glissant dans une coulisse; cette baguette est munie, immédiatement au-dessus de la pointe, d'un renflement sphérique recevant du lest, tandis qu'à sa partie supérieure elle porte un plateau; enfin, au-dessous du renflement elle est munie d'une marque. On plonge d'abord la baguette sans la poudre dans un vase contenant du mercure, puis on la fait descendre jusqu'à la marque en plaçant des poids sur le plateau, et on répète la même expérience après avoir fixé le grain de poudre à la pointe. On sera alors obligé d'ajouter d'autres poids. Cet excès de poids + le poids du grain de poudre, divisés par le poids spécifique du mercure, donne le volume du grain de poudre et par suite sa densité relative. Le frottement dans la coulisse étant le même dans les deux cas, il n'offre par suite aucune importance.

g. La méthode de *Bothe* repose à peu près sur les mêmes principes, nous ne ferons que la mentionner.

3° *Densité cubique ou gravimétrique.* — [Le poids spécifique de la poudre peut aussi être déterminé en y comprenant les pores des grains et les vides existant entre ces grains, ce qui revient à prendre le poids de l'unité de volume (du litre), qui est la *densité cubique* ou *gravimétrique* de la poudre. Ce poids dépend nécessairement de la manière dont on remplit la mesure destinée à l'expérience, et il convient de se placer dans des conditions toujours identiques.

En France on se sert, à cet effet, d'un instrument qui porte le nom de *gravimètre*. Cet instrument se compose d'un récipient cylindrique en cuivre, dont le volume intérieur est rigoureusement de 1 litre. Au-dessus de ce vase peut se fixer un entonnoir muni à sa base d'un obturateur à glissière, et ayant une capacité légèrement supérieure à un litre. La distance du dessus de l'obturateur au bord supérieur du récipient est de 4 centimètres. On pèse le récipient vide et on le surmonte de son entonnoir, qu'on remplit alors exactement, en l'arasant avec une raclette de cuivre, puis on retire lentement l'obturateur. Quand la poudre commence à déborder au-dessus du récipient, on ferme l'obturateur avec pré-

caution, on enlève doucement l'entonnoir et on arase la poudre avec la raclette. Il ne reste plus alors qu'à peser le vase ainsi rempli.

Le poids du litre de poudre varie, en général, de 900 à 984 gr., la densité cubique oscille, par suite, elle-même entre 0,900 et 0,984.]

La densité cubique a une valeur particulière pour la tension que peuvent produire les gaz lors de l'explosion, parce que, dans le premier moment, tous les produits de l'explosion doivent trouver place dans l'espace occupé par la charge de poudre.

Produits de l'explosion. Quantité et composition.

La formule de la décomposition de la poudre autrefois admise: $2\text{AzO}^2.\text{OK} + \text{S} + 3\text{C} = \text{K}^2\text{S} + 2\text{Az} + 2\text{CO}^2$, a été trouvée erronée par *Bunsen* et *Schischkoff*.

Ces chimistes ont opéré avec une poudre de chasse composée de 78,94 pour 100 $\text{AzO}^2.\text{OK}$, 9,84 pour 100 S, 7,69 pour 100 C, 0,41 pour 100 H et 3,07 pour 100 O; une partie, à l'état de pulvérisé, fut brûlée dans une cartouche en laiton; une autre partie, sous forme de grains, dans un tube à boules chauffé; le gaz produit, extrait à l'aide d'un aspirateur, fut recueilli, pour être soumis à l'analyse, dans une série de petits tubes de verre, qui furent ensuite fermés à la lampe; le résidu solide de la combustion et la fumée de la poudre déposée par le gaz furent également recueillis et analysés. Dans ce résidu doit se trouver tout le potassium contenu dans la poudre, dans le gaz tout l'azote de l'acide azotique. Si dans 1 gr. de poudre il y a 0,3068 gr. de potassium, et si le résidu en renferme par gramme 0,453 gr., la poudre donne un résidu de $\frac{0,3068}{0,453} = 66,5$ pour 100 et par suite 33,7 pour 100 de gaz, ce que l'on peut calculer à peu près de la même manière en prenant pour base la teneur volumétrique ou pondérale en azote.

Résidu de la poudre. — Le résidu est pesé, dissous et séparé par filtration du charbon et du soufre non brûlés, que l'on peut isoler, si l'on veut, comme dans l'analyse de la poudre. La solution peut alors être portée à un volume déterminé; des portions mesurées du liquide peuvent être employées pour les différents dosages. Le sulfure de potassium est d'abord décomposé par digestion avec du carbonate de cadmium finement lévigué. Du carbonate de potassium entre en dissolution, il se forme du sulfure de cadmium et avec de l'acide acétique étendu on fait disparaître le carbonate de cadmium en excès, on dessèche et on pèse. On peut aussi déterminer la teneur en sulfure par fusion avec du carbonate de sodium et du salpêtre et dosage du soufre sous forme d'acide sulfurique. On dose d'abord le carbonate de potassium formé et préexistant en précipitant par le protochlorure de manganèse, calcinant le carbonate de manganèse précipité et pesant le résidu d'oxyde salin de manganèse. Le soufre de l'hyposulfite de potassium est transformé en sulfure d'argent et pesé sous cette forme.

On dose le sulfate de potassium par le chlorure de baryum, le sulfocyanure de potassium par le perchlorure de fer à l'aide de la méthode colorimétrique.

L'analyse serait beaucoup facilitée, si l'on dosait volumétriquement le sulfure et l'hyposulfite de potassium par la solution d'iode, le carbonate de potassium par détermination de l'acide carbonique, l'hydrate de potassium par l'alcalimétrie, le sulfocyanure de potassium avec la solution d'argent, d'après *Volhardt*.

L'azotate de potassium non décomposé peut, après dissolution dans un liquide alcalin, être transformé en ammoniaque par le zinc et le fer et dosé sous cette forme.

Gaz de la poudre. — L'acide carbonique est absorbé par l'hydrate de potasse en même temps que l'hydrogène sulfuré; ce dernier est ensuite dosé par la méthode volumétrique à l'aide de la solution d'iode ou préalablement éliminé par le sulfate de cuivre; l'oxygène est absorbé par le pyrogallate de potassium. L'oxyde de carbone pourrait être absorbé par une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre. Autrement, on le fait détoner dans l'eudiomètre avec de l'oxygène en même temps que l'hydrogène, en ajoutant, pour faciliter l'inflammation, du gaz détonant obtenu par l'électricité. Du volume de l'acide carbonique qui a pris naissance et a été absorbé, on déduit par le calcul la quantité de l'oxyde de carbone, et celle de l'hydrogène de la diminution de volume. Il reste de l'azote et de l'oxygène en excès; on élimine ce dernier par explosion avec de l'hydrogène. Sa quantité s'élève à 1/3 de la diminution de volume. Après soustraction de l'oxygène, il reste l'azote. On pourrait probablement employer sans difficulté l'appareil d'*Orsat* (fig. 89, page 239) pour l'analyse des gaz de la poudre; il suffirait pour cela d'y ajouter un appareil à absorption pour l'hydrogène sulfuré, par exemple un petit tube contenant une solution titrée d'iode, et à la fin de l'analyse, de faire passer, au moyen d'un courant d'air, l'azote restant, préalablement desséché, sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge et de doser l'eau formée aux dépens de l'hydrogène mélangé. *Bunsen* n'a pas trouvé de traces de bioxyde d'azote.

Les analyses effectuées par *Bunsen* lui ont donné les résultats suivants :

	Résidu de la poudre p. 100.	Fumée de la poudre p. 100.
SO ² (OK) ²	56,62	65,29
CO (OK) ²	27,02	25,48
SO ² .SK.OK.	7,57	4,90
K ² S.	1,06	—
KHO.	1,26	0,35
KCAzS.	0,86	0,55
AzO ² .OK.	5,19	5,48
C.	0,97	1,86
S.	Traces	—
CO(OAzH ⁴) ²	Traces	—
Totaux.	100,55	99,89

	Gaz	
	p. 100 en volume.	p. 100 en poids.
CO ²	52,67	65,99
Az	41,12	51,95
CO	3,88	3,02
H.	1,20	0,06
SH ²	0,60	0,54
O.	0,52	0,42
Az ² O	Traces	Traces
Totaux.	100,00	99,96

La quantité totale du résidu s'élevait à 68,06 p. 100.
— — du gaz — 50,55 —

1 gr. de poudre a fourni 195,1 C. C. de gaz à 0° et 760 mm. Les volumes de CO² et de Az sont entre eux comme 5 : 4 et non, comme dans l'ancienne formule, comme 3 : 1. En outre, cette formule ne donnait que 40,7 pour 100 de résidu et 59,3 pour 100 de gaz.

On pouvait penser que ces résultats, qui ne répondent en aucune façon à l'ancienne formule, n'étaient dus qu'à la faible pression sous laquelle l'explosion est produite; mais *Karolyi* a obtenu des résultats à peu près identiques en chargeant la poudre dans une cartouche en tôle, dont il détermina l'explosion à l'aide d'un courant galvanique à l'intérieur d'une bombe où il avait fait le vide.

Expériences de Noble et Abel. — La question relative à la pression fut enfin définitivement résolue par les expériences effectuées en Angleterre par *Noble* et *Abel*, sur l'ordre du ministère de la guerre. Ils déterminèrent l'explosion des di-

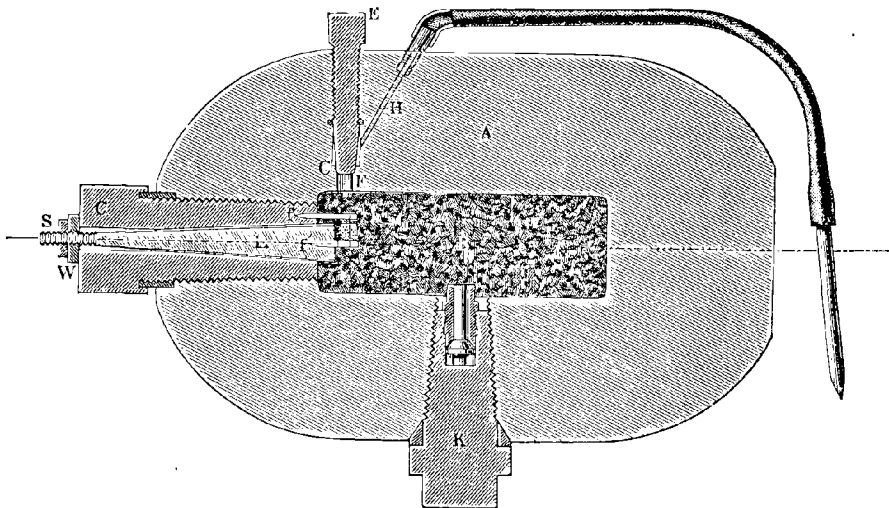


Fig. 150. Bombe employée dans les expériences de Noble et Abel.

A est la bombe; B, la cavité pour recevoir la poudre; C, bouchon conique vissé, pour charger et vider la bombe; L, pièce conique en sens inverse du bouchon C, maintenue par la vis S avec le disque en caoutchouc W et isolée de C par du papier à lettres très fin; *f* et *f'*, broches fixées dans C et L, qui portent le fil de platine servant à déterminer l'explosion de la cartouche amorcée; F, canal pour le gaz; G, soupape fermant ce dernier; H, tube abducteur du gaz; K, crusher.

verses sortes de poudres, depuis celles à grains fins jusqu'aux poudres à grains les plus gros, dans une bombe en acier fondu à parois épaisses et trempée dans l'huile (fig. 150). La solidité de cette bombe était assez grande pour pouvoir résister lorsque sa cavité tout entière était remplie par la charge, qui alors s'élevait jusqu'à 1 kilogr. On fit toujours des séries complètes d'expériences, dans lesquelles la charge fut élevée de 1/10 à 10/10 de la capacité de la cavité. L'inflammation était aussi produite à l'aide d'un fil de platine porté au rouge au moyen d'un courant électrique.

Le gaz était extrait par un canal étroit, fermé au moyen d'une soupape conique à vis et muni d'un ajutage avec tube en caoutchouc pour conduire le gaz dans

un gazomètre ou directement dans l'eudiomètre. On peut aussi porter la bombe elle-même sous la cloche d'un gazomètre et ouvrir ensuite la soupape du dehors ; de cette façon, on est sûr d'obtenir tout le gaz dégagé. Un troisième canal servait pour recevoir un appareil (appelé *crusher*) destiné à déterminer directement la tension maximum du gaz et la force brisante, etc.

La quantité de la poudre, celle du résidu et celle du gaz produit étaient simplement déterminées par pesée.

On détermina *a*, le poids de la bombe vide, *b*, celui de la bombe remplie de poudre. L'explosion ne doit pas changer le dernier poids. Mais si on laisse dégager le gaz, le poids diminue de la grandeur *c*.

$$\begin{aligned} b - a &= \text{le poids de poudre;} \\ c - a &= \text{— du résidu de la poudre;} \\ b - c &= \text{— du gaz de la poudre.} \end{aligned}$$

Naturellement, ce dernier peut aussi être mesuré dans le gazomètre. L'appareil offre, en outre, l'avantage de permettre de déterminer exactement la quantité de chaleur produite ; il suffit pour cela de le transporter, immédiatement après l'explosion, dans un appareil calorimétrique (ou de l'y introduire avant l'explosion). Il est évident que l'on doit convertir en eau le vase du calorimètre, la bombe, le gaz, le résidu de la poudre, etc., d'après leurs poids et leurs chaleurs spécifiques⁴. On note le temps qui s'écoule jusqu'à ce que le thermomètre ait atteint la hauteur maxima, et l'on observe de combien de degrés il s'abaisse dans le même temps. Si l'on additionne les calories que cela représente, on a éliminé l'influence du refroidissement.

Voici les résultats moyens des nombreuses expériences effectuées par *Noble et Abel*. Au moment de l'explosion, le résidu occupe, par gramme ou centimètre cube de poudre, un volume de 0,6 C. C., les gaz, un volume de 0,4 C. C. Comme le poids du résidu est à peu près égal à 57 pour 100 de celui de la poudre, et le poids des gaz à 43 pour 100, le résidu et les gaz offrent à ce moment à peu près la densité de l'eau. 1 gr. de poudre fournit 280 C. C. de gaz permanents à 0° et 760 mm. de pression barométrique. A cette température, le résidu n'occupe qu'un volume de 0,5 C. C. correspondant à une densité de 1,40. Les gaz doivent se loger dans 0,7 C. C. La tension est, par suite, toujours de 400 atmosphères, en supposant naturellement que la cavité de la bombe ait été complètement remplie.

Analyse du résidu. — Le résidu était encore liquide une minute et demie environ après l'explosion, ce que l'on put reconnaître à sa forme en renversant plusieurs fois la bombe. Il était entièrement compact et adhérent et, généralement, on fut obligé de l'enlever à l'aide d'un ciseau. Afin d'éviter son oxydation, on le pulvérisa dans une atmosphère d'azote et on le soumit à l'analyse après l'avoir intimement mélangé. On détermina : l'eau par dessiccation dans un courant d'hydrogène à 300°, le carbone et le soufre non brûlés par dissolution dans l'eau distillée bouillie et filtration. Le soufre fut oxydé par l'acide azotique, le bichromate et le chlorate de potassium, et l'acide sulfurique formé fut dosé par le

⁴ Le gaz d'après la chaleur spécifique à volume constant.

chlorure de baryum. On détermina le *sulfure de potassium* par digestion avec de l'oxyde de cuivre et transformation du soufre du sulfure de cuivre en acide sulfurique, le *sulfate de potassium* par ébullition d'une partie du liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique, afin de décomposer les sulfates et les sulfites, et précipitation par le chlorure de baryum; l'*hyposulfite de potassium* par titrage avec la solution d'iode en présence d'empois d'amidon, après neutralisation d'une autre partie du liquide par l'acide acétique; le *sulfocyanure de potassium* par la méthode colorimétrique à l'aide du perchlorure de fer. Mais comme l'hyposulfite de potassium agit aussi sur le perchlorure de fer, on ne compte que le perchlorure ajouté à partir du commencement de la coloration rouge jusqu'à ce que celle-ci ait atteint son maximum d'intensité. On mélangea un égal volume de la solution de perchlorure de fer avec une solution titrée de sulfocyanure de potassium jusqu'à ce que celle-ci ait acquis la même intensité de coloration. La quantité employée pour cela est égale à celle du KCaZS contenu dans le résidu de la poudre.

Carbonate et hydroxyde de potassium. — a. Après que le sulfure de potassium eut été décomposé par l'oxyde de cuivre, on précipita par le protochlorure de manganèse l'hydroxyde de potassium ainsi formé, l'hydroxyde de potassium préexistant et le carbonate de potassium, après filtration, etc., on transforma par calcination le précipité en oxyde salin de manganèse et on le pesa. Mn^2O^3 correspond à 6K.

b. Le carbonate de manganèse précipité dans un échantillon de même poids fut décomposé par un acide, et l'acide carbonique dégagé fut recueilli dans des tubes à absorption contenant de la chaux sodée⁴. Le sulfure de potassium, ainsi que l'hydroxyde de potassium formé à ses dépens, était connu; le carbonate de potassium a été trouvé dans la deuxième expérience: la différence correspondait à l'hydroxyde de potassium contenu dans le résidu de la poudre. Mais il peut aussi arriver que la quantité de potassium représentée par l'oxyde salin de manganèse soit moins grande que celle qui correspond au carbonate de potassium et à celui calculé avec le soufre d'après la formule K^2S ; il y a dans ce cas un polysulfure dans le résidu; on calcule alors le sulfure de potassium avec le potassium, et l'excès de soufre trouvé est indiqué comme soufre libre. L'*ammoniaque* sous forme de carbonate fut déterminée au moyen de l'alcalimétrie après distillation. On dosa l'*azotate de potassium* dans le résidu de la distillation; à cet effet, celui-ci fut acidifié avec de l'acide sulfurique, laissé en contact pendant une semaine avec une lame de zinc, puis alcoolisé et soumis à la distillation. On dosa par l'alcalimétrie l'ammoniaque formée aux dépens de l'azotate de potassium. — La *teneur totale en potasse* fut déterminée par évaporation sous forme de sulfate neutre de potassium. Environ 4 gr. de résidu furent dissous dans l'eau, la solution fut acidifiée par l'acide sulfurique et un peu d'acide azotique, puis chauffée, neutralisée avec de l'ammoniaque, afin de précipiter l'hydroxyde de fer, filtrée et évaporée à sec, et le résidu pesé.

⁴ Si l'on veut décomposer le résidu directement dans un ballon avec un acide, il faut, afin d'absorber l'hydrogène sulfuré, intercaler un petit tube avec de la pierre ponce imbibée avec du sulfate de cuivre et chauffée au rouge. De même, on retient l'acide sulfureux dégagé de l'hyposulfite de potassium au moyen d'un petit tube avec du peroxyde de plomb. L'élimination de ces deux corps au moyen de l'iode donnerait lieu à un dégagement d'acide iodhydrique.

Analyse des gaz. — Celle-ci fut beaucoup facilitée par la grande quantité dont on disposait. La méthode employée ne différait de celle de *Bunsen et Schischkoff*, qu'en ce que dans une portion on absorba en même temps l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré au moyen d'une balle de potasse, tandis que dans une autre portion on élimina d'abord l'hydrogène sulfuré par le sulfate de cuivre et l'on procéda ensuite à l'absorption de l'acide carbonique. — Voici un exemple emprunté aux nombreux résultats obtenus; il se rapporte à la *poudre pebble (poudre silicique anglaise)*, qui est employée pour les grosses pièces et qui consiste en cylindres aplatis formés de poudre comprimée. Cette poudre a donné à l'analyse : 74,67 pour 100 $AzO^2.OK^2$, 0,09 pour 100 $SO^2[OK]^2$, 10,07 pour 100 S, 12,12 pour 100 C, 0,42 pour 100 H, 1,45 pour 100 O, 0,25 pour 100 de cendre, 0,95 pour 100 H^2O .

En outre, les produits sont indiqués tels qu'ils se formèrent au maximum de pression, lorsque la charge remplissait les 9/10 de la cavité de la bombe. On obtint 57,35 pour 100 de résidu solide et 42,67 pour 100 de gaz. La composition centésimale du premier est donnée en poids, celle du gaz en volumes.

	Résidu p. 100 en poids.		Gaz p. 100 en volume.
$CO(OK)^2$	64,20	CO^2	51,75
$SO^2(OK)^2$	9,13	CO.	10,87
$SO^2SK.OK$	15,27	Az.	52,72
K^2S	5,83	SH^2	2,15
$KCAzS$	0,57	CH^4	0,68
$KAzO^3$	0,43	H.	0,85
AzO^2OK	0,12		
$CO(AzH^4O)^2$	8,45		

Ce qui frappe dans cette analyse, si on la rapproche de celle de *Bunsen et Schischkoff*, c'est la teneur en hyposulfite de potassium et la faible proportion du sulfate de potassium comparées à la quantité excessive du carbonate de potassium et du soufre libre. Du reste, les résultats des analyses présentent aussi entre eux des différences essentielles, provenant soit de la poudre employée, soit du volume de la charge et de la pression qui en résulte, sans que pour cela ils offrent une certaine uniformité. C'est pourquoi l'hypothèse de *Berthollet* paraît encore la plus admissible; ce chimiste admet que lors de l'explosion les éléments cherchent à se grouper suivant l'ordre dans lequel ils fournissent le plus de chaleur de combinaison; mais cela leur est impossible parce qu'une partie en se condensant sort du cercle de l'action. La théorie de la formation du sulfure de potassium peut être tout à fait exacte, il peut réellement exister à un certain moment, mais l'oxygène en excès le brûle et le transforme en sulfate de potassium ou le convertit en d'autres combinaisons potassiques.

Détermination de la force de la poudre à tirer et des substances explosives en général. — La force des agents explosifs peut être déterminée :

a. *Théoriquement*, d'après la quantité de chaleur produite, en tenant compte du volume des gaz dégagés. On déduit la tension gazeuse de cette donnée et de la

température calculée théoriquement. Cette dernière est généralement trouvée plus basse que par l'expérience.

b. *Pratiquement*, à l'aide des épreuves de la poudre et de mesures chronoscopiques. En même temps, on détermine directement la tension du gaz ou la force brisante.

1. *Expériences calorimétriques*. — Ces expériences font connaître l'effet calorifique absolu de l'unité de poids de la substance explosive, et avec cet effet on calcule la force de celle-ci. D'après la loi de l'équivalence des forces, 1 calorie = 424 kilogrammètres. Suivant *Bunsen*, 1 kgr. de la poudre expérimentée par lui fournit 619,5 calories, et peut par conséquent produire un travail équivalant à 262,608 kilogrammètres. Cependant, comme toute la chaleur n'est certainement pas transformée en travail mécanique, mais que dans tous les cas elle l'est d'autant plus complètement que la quantité des gaz expansibles formés est plus grande, *Berthelot* prescrit de multiplier par les calories produites le volume du gaz (à 0° et 760 mm. de pression) formé, lors de l'explosion, afin d'obtenir ainsi des nombres comparables pour se rendre compte de la force des substances explosibles. 1 kgr. de poudre de guerre donne 225 litres de gaz et 622,5 calories; 1 kgr. de nitroglycérine 710 litres de gaz et 1287 calories; 1 kgr. de coton-poudre 810 litres de gaz et 700 calories. Ces trois corps explosifs se comportent dans leur effet comme 140 100 : 910 200 : 577 000 ou plus simplement comme 1 : 6,5 : 4,1, nombres qui s'accordent jusqu'à un certain point avec ceux trouvés dans la pratique, dans le sautage des roches par exemple.

On peut de la même manière calculer la pression gazeuse maxima au moment de l'explosion, seulement il faut tenir compte, indépendamment de l'effet calorifique absolu, de la composition des produits de l'explosion, de la chaleur spécifique de ceux-ci et du volume du résidu solide au moment de l'explosion. Avec l'effet calorifique absolu trouvé, on calcule, comme on sait, l'effet calorifique pyrométrique, c'est-à-dire la plus haute température possible, en admettant toute la chaleur transmise aux produits de la combustion. On a ainsi une fraction, dont le dividende est l'effet calorifique absolu et le diviseur une somme que l'on obtient en multipliant les produits de la combustion par leurs chaleurs spécifiques et additionnant les grandeurs trouvées. En outre, il faut considérer que la chaleur spécifique de gaz se dilatant librement est plus grande que lorsque leur volume reste constant pendant l'échauffement. Lorsque la température maxima est ainsi trouvée, on peut calculer facilement, d'après la loi de la dilatation des gaz par la chaleur, le volume que les gaz dégagés prendraient s'ils se dilataient librement, et ensuite la pression qu'ils exercent, lorsqu'ils se trouvent enfermés dans l'espace qui leur est laissé par le résidu formé en même temps. Un exemple suffira pour faire comprendre ce qui précède. Supposons que l'effet calorifique absolu soit, comme on l'a dit plus haut, égal à 619,5, et que la somme des produits de la combustion multipliée par leur chaleur spécifique soit égale à 0,2068, la dilatation étant libre, et à 0,1854 à volume constant; alors

$$\frac{619,5}{0,2068} = 2995^{\circ} \text{ C.}, \text{ et } \frac{619,5}{0,1854} = 3340^{\circ} \text{ C.}$$

C'est cette dernière température qui existe, du moins dans le premier moment, lors de la combustion de la poudre dans l'arme.

Les 193,1 C. C. de gaz à 0° produits par 1 gr. de poudre seraient, par suite, dilatés à $193,1 \times (1 + 3340 \times 0,00366)$. 1 gr. de poudre occupe un espace de 1,057 C. C. (avec les interstices des grains), et laisse un résidu de 0,6806 gr. qui, à la température de l'explosion, doit posséder un poids spécifique de 1,5. Il reste pour le gaz 0,585 C. C. et la tension du gaz chauffé est, par suite, de 4380 atmosphères. Si rationnel que soit ce calcul, il repose cependant dans plusieurs points sur des hypothèses qui ne sont pas suffisamment démontrées. Il est, par exemple, presque certain que la chaleur spécifique devient plus grande aux hautes températures, ce qui naturellement abaisse la température qu'il s'agit de trouver. *Noble* et *Abel* ont trouvé, par exemple dans leurs expériences avec la bombe mentionnée précédemment, que le fil de platine servant à l'inflammation commençait à fondre, ce qui indique une température de 2200° tout au plus. En outre, il est probable que le résidu de l'explosion se dilate plus fortement à cette température et laisse un plus faible espace pour le gaz. *Noble* et *Abel*, en comparant les nombres qu'ils trouvèrent par expérience directe à l'aide de l'appareil dit *crusher* (voyez plus loin) avec ceux calculés d'après *Bunsen*, arrivèrent à 2251° pour la température d'explosion, à 0,5094 pour la chaleur spécifique moyenne, à 0,4 C. C. par gr. de poudre pour l'espace occupé par le gaz et à 6400 atmosphères pour la pression maxima, leur bombe étant munie d'une charge complète.

2. *Épreuves de la poudre.* — Le travail mécanique réellement produit lors de l'explosion peut être exprimé : 1° par $m \times h$, c'est-à-dire la masse multipliée par la hauteur de soulèvement, 2° par $\frac{m \times v^2}{2g}$ c'est-à-dire la masse multipliée par la vitesse. Comme, pour soulever la masse à une certaine hauteur, il faut lui communiquer une vitesse déterminée au commencement de sa course ascendante, vitesse qu'elle reprend en tombant, lorsqu'elle revient à son point de départ, ces deux expressions, peuvent être considérées comme équivalentes. En outre, la grandeur du mouvement qui est communiqué au projectile et à l'arme est la même, le recul peut par suite servir aussi d'élément pour la détermination. De plus on peut également transmettre le mouvement qui a été communiqué au projectile sur une masse plus grande et obtenir ainsi une hauteur de soulèvement ou une vitesse plus facile à mesurer. Comme les gaz de l'explosion peuvent produire du travail non seulement par leur vitesse initiale, mais encore par leur expansion, la grandeur du travail est d'autant plus considérable que l'expansion que permet l'appareil est elle-même plus étendue. La mesure de la vitesse dans la première seconde d'un projectile sortant du canon d'une pièce fournit les données les plus conformes à la pratique. Nous allons décrire un certain nombre des épreuves qui sont le plus en usage dans les fabriques de poudre et dans les laboratoires militaires, lesquelles reposent sur les principes qui viennent d'être indiqués sommairement.

a. *Détermination directe de la hauteur de soulèvement.* — L'appareil autrefois employé dans la poudrerie de *Mayr*, près Gratz, et avec lequel l'auteur lui-même a fait de nombreux essais, se compose de deux barres directrices verticales BB

(fig. 151), qui sont fixées sur un support A (une petite boîte en bois) et maintenues supérieurement par la traverse C. Sur ces barres une pièce de fer pesante D,

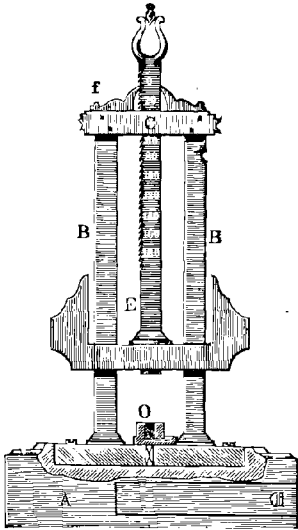


Fig. 151.

Appareil pour l'essai de la poudre.

munie d'une tige conductrice E, peut facilement glisser de bas en haut, tandis que sa chute est empêchée par le cliquet *f*, qui est fixé sur la traverse C et s'engrène avec les dents de la tige E, de sorte que lorsqu'on veut faire retomber le poids, on est obligé de soulever le cliquet. La charge de poudre, 1 gr. (ou $\frac{1}{2}$ gr., si l'on a affaire à des agents explosifs plus énergiques), est placée dans un petit mortier à parois épaisses O, qui est fixé au-dessous de D entre les deux barres BB. Par une lumière latérale, on introduit d'abord une mèche¹, on verse la charge de poudre par-dessus, et, si celle-ci ne remplit pas entièrement le mortier, on ajoute un tampon de coton. Le poids repose sur le mortier par une surface tournée circulairement. Aussitôt que la mèche a enflammé la poudre, le poids est lancé à une certaine hauteur, où il est retenu par le cliquet au moment où il s'arrête. Vis-à-vis chaque dent de la tige E se trouve un trait de la graduation, qui indique l'intensité d'action de la poudre. Si la pièce de fer pèse, par exemple, 5 kgr., et si chaque degré a une hauteur de 1 mm., 200° correspondent à un travail de 1 kilogrammètre.

b. Dans l'éprouvette de Wagner (fig. 152), la grandeur du mouvement de réaction donne la mesure de la force de la poudre. Entre les deux colonnes A se trouve un levier coudé B, mobile autour de son axe C. Sur le bras horizontal est fixé un petit mortier D, tandis que le bras vertical porte un poids de forme lenticulaire E. Le bras horizontal se meut le long du cadran F, qui est muni de dents et d'une graduation. Le cliquet J, fixé au-dessous du mortier, pénètre entre ces dents et empêche le retour du levier. La charge de poudre pesée est placée dans le mortier et ensuite enflammée à l'aide d'une mèche. Le recul, en abaissant le bras horizontal, fait soulever le poids E à une certaine hauteur, qu'on lit sur le cadran.

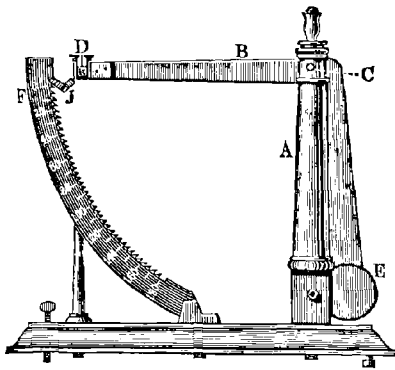


Fig. 152. Éprouvette de Wagner.

¹ C'est un gros fil de coton ou de laine, que l'on a d'abord fait bouillir avec une solution concentrée de salpêtre, puis enduit avec une bouillie de poudre et desséché. La mèche doit être suffisamment raide pour ne pas se plier lorsqu'on l'introduit dans la lumière.

c. Épreuve hydrostatique d'après Melsens. — Le mortier avec la charge de poudre est placé sur la capsule d'un grand aëromètre en métal et la force de la poudre est mesurée par la profondeur à laquelle s'enfonce la tige de l'aëromètre par suite du mouvement de réaction. — Dans l'*épreuve à ressort*, un petit canon est fixé entre les deux bras d'un ressort courbé en forme de pince de manière que par sa bouche il s'appuie sur l'un des bras et sur l'autre bras par son extrémité opposée, et de cette façon la force agissant en avant et la force de réaction tendent en même temps à ouvrir le ressort.

Toutes ces épreuves purement empiriques ne conviennent que pour la comparaison de produits se ressemblant beaucoup par leur mode d'explosion, par conséquent, par exemple pour le contrôle de la fabrication d'une seule et même poudre, où l'on cherche à obtenir un produit qui avec le même poids donne toujours le même effet. Mais elles sont défectueuses dès que, par exemple, il s'agit de la comparaison d'une poudre brûlant rapidement avec une poudre brûlant lentement. Cette dernière agira très peu, par exemple, dans l'appareil de *Wagner*, parceque les gaz se dégagent très lentement de la large ouverture du mortier et ne donnent lieu, par suite, qu'à un faible mouvement de réaction.

d. L'emploi du pendule balistique est beaucoup plus rationnel. Une balle ayant un poids connu est lancée par un petit canon avec une quantité de poudre déterminée contre un pendule beaucoup plus pesant, consistant en un bloc de bois lourd qui est suspendu à une tige de fer en croix et dont la face antérieure est recouverte d'une plaque de fer épaisse. La balle, en touchant le pendule, le fait osciller; la hauteur que ce dernier atteint est marquée, par une pointe qui y est fixée, dans une rigole recourbée remplie de cire. On peut considérer comme la mesure de l'effet du choc le produit de la multiplication de la masse du pendule et de la balle par la hauteur verticale atteinte, mais on peut aussi, avec cette hauteur, calculer la vitesse avec laquelle les masses réunies se sont mues au moment où la balle a touché le pendule, et déduire de là la vitesse de la balle. Dans leur ascension et leur chute, les corps ont, comme on le sait, la même vitesse dans tous les points de leur course. Mais les lois de la chute libre apprennent aussi à déduire de l'espace parcouru s la vitesse finale v , à l'aide de la constante connue $g = 9,8$ m., la vitesse de chute à la fin de la première seconde, $v = \sqrt{2gs}$.

Exemple. Le pendule pèse 498 kgr., la balle 2 kgr., leurs masses réunies 500 kgr. le pendule s'est élevé à une hauteur de 0,205 m.; l'effet du choc est par conséquent égal à 102,5 kilogrammètres, et la vitesse des masses réunies est $\sqrt{2 \cdot 9,8 \cdot 0,205} = \sqrt{4,018} = 2,004$ m. par seconde; celle de la balle avant le choc était par suite égale à 500 m. par seconde. Au lieu de faire agir la balle sur le pendule, on peut aussi suspendre le canon à la manière d'un pendule et calculer, en se basant sur les indications précédentes, la grandeur de l'effet d'après le mouvement de réaction.

e. L'épreuve d'Uchatius, qui a été construite pour déterminer en même temps la tension gazeuse maxima, est analogue en principe avec le pendule balistique, mais beaucoup plus facile à manier et très rationnelle. Nous allons décrire l'appareil avec ses perfectionnements les plus récents, tel qu'il est actuellement employé régulièrement dans le laboratoire du Comité technique militaire de Vienne.

A (fig. 133) est une table solide, sur laquelle l'appareil est fixé au moyen de vis par son support à trois pieds. Sur ce support est vissée verticalement une

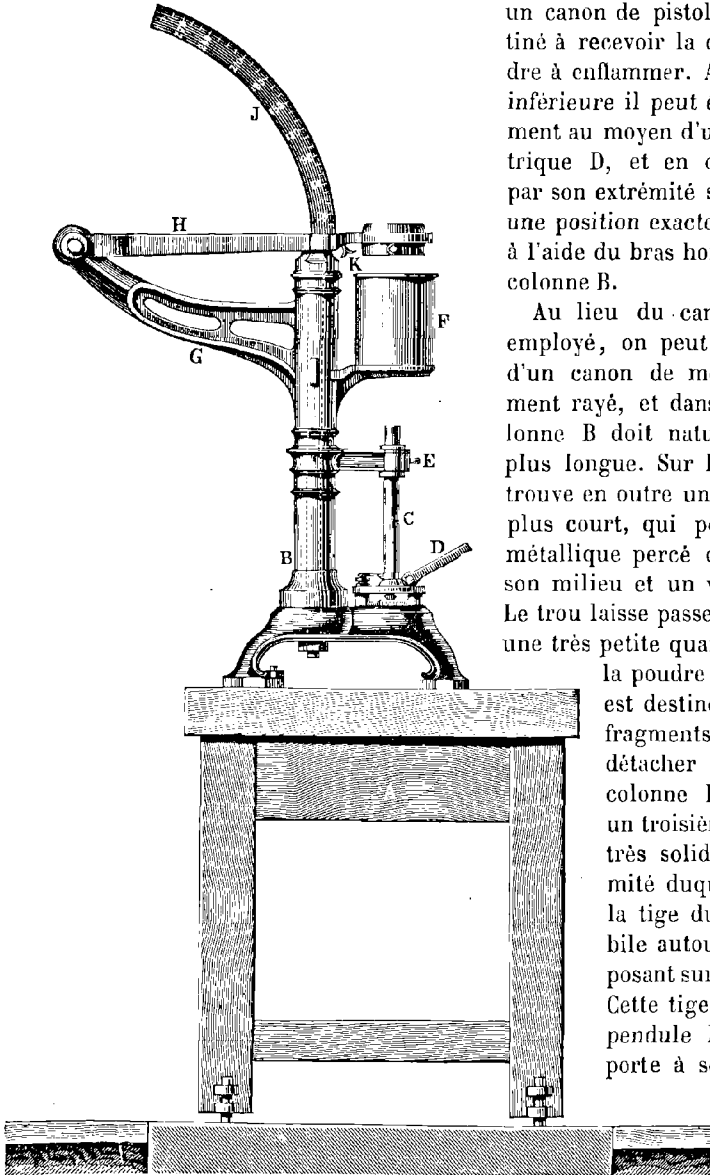


Fig. 133. Éprouvette d'Uchatius.

grosse colonne B. A côté se trouve un canon de pistolet rayé C, destiné à recevoir la charge de poudre à enflammer. A son extrémité inférieure il peut être serré fortement au moyen d'un levier excentrique D, et en outre maintenu par son extrémité supérieure dans une position exactement verticale, à l'aide du bras horizontal E de la colonne B.

Au lieu du canon de pistolet employé, on peut aussi se servir d'un canon de mousquet également rayé, et dans ce cas la colonne B doit naturellement être plus longue. Sur la colonne B se trouve en outre un deuxième bras plus court, qui porte un disque métallique percé d'un trou dans son milieu et un vase en tôle F. Le trou laisse passer la balle, avec une très petite quantité des gaz de la poudre; le vase en tôle est destiné à recevoir les fragments qui peuvent se détacher de la balle. La colonne B porte encore un troisième bras allongé très solide G, à l'extrémité duquel est adaptée la tige du récepteur mobile autour d'un axe reposant sur des coussinets. Cette tige joue le rôle du pendule balistique. Elle porte à son extrémité li-

bre le récepteur pour la balle, lequel est représenté par la fi-

gure 134 sur une échelle un peu plus grande et en coupe verticale. Il se compose d'une partie inférieure A en acier fondu de première qualité, percée d'un

trou parfaitement conique et d'une partie supérieure B que l'on peut dévisser ; la balle, en pénétrant dans le trou, doit transmettre toute sa force active au récepteur. On enlève la balle déformée en dévissant B. La tige du récepteur saisit celui-ci à sa partie inférieure comme une pince. Le récepteur pèse 1,775 kgr.

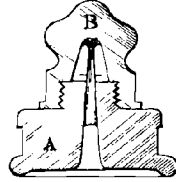


Fig. 134.

Enfin, sur la colonne B est adapté un cadran J muni de dents sur sa convexité ; il traverse la tige du récepteur. Le cliquet K empêche celle-ci de retomber lorsqu'elle a été relevée par le choc de la balle. Le canon

(fig. 135) est un canon de pistolet rayé en acier fondu, avec une cheminée à capsule et un peu moins gros supérieurement pour pouvoir traverser le support supérieur. Le canon se charge par la culasse, la balle en plomb de forme ogivale est faite par compression, et elle pèse exactement 25 gr. Le canon ayant été essuyé avec soin, on introduit la balle par la culasse en la poussant à l'aide d'une sorte de refouloir court jusqu'au commencement de la rayure, de façon à la faire pénétrer dans celle-ci ; on met ensuite la charge de poudre très exactement pesée (1 gr.) : elle monte jusqu'au niveau de la cheminée. La culasse est fermée au moyen d'un bouchon en acier bien poli de 178 millim. carrés de section, qui se termine extérieurement par un ciseau, dont le tranchant est courbé en demi-lune, et formé par deux surfaces inclinées l'une sur l'autre sous un angle de 60°. Le tranchant s'appuie sur une lame bien plane de zinc fondu ayant environ 6 cm. de largeur, 13 mm. d'épaisseur et 15 cm. de longueur.

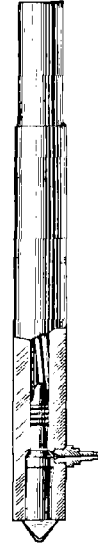


Fig. 135.

Lorsque le canon chargé a été mis en place, fixé et muni d'une capsule, on y met le feu à l'aide d'une batterie ordinaire fixée sur le support, mais non figurée dans le dessin. On abat le chien à l'aide de cordes, en se plaçant dans une pièce adjacente, afin de se mettre à l'abri de tout accident. La balle frappe le récepteur, lui communique son mouvement et le soulève à une certaine hauteur, à laquelle il est retenu par le cliquet. Il suffit maintenant de lire sur la graduation empirique du cadran. Si la tige du récepteur était sans poids ou si son poids comparé à celui du récepteur pouvait être négligé, on pourrait déduire directement la grandeur de l'effet de la poudre des poids connus du récepteur et de la balle et de la hauteur verticale atteinte, et ensuite calculer, d'après la formule indiquée précédemment, la vitesse initiale de la balle. *Uchatius* a préféré déterminer par l'expérience même la vitesse correspondant aux degrés atteints.

A cet effet, l'appareil fut renversé de façon à amener le canon en position horizontale, et le récepteur fut enlevé. On avait à sa disposition une machine à vapeur ayant une marche très régulière. En réglant l'entrée de la vapeur on put facilement amener le volant à faire cent tours par minute, ce qui fut aisé de reconnaître à l'aide d'un compteur ou d'un pendule à secondes. Sur la périphérie du volant, perpendiculairement à son plan, était fixé un anneau en papier roide. Le volant étant au repos, la balle lancée par le canon doit traverser cet anneau en deux points situés sur le même diamètre. Mais si on répète la même expérience

le volant étant en rotation, l'anneau tourne, pendant que la balle parcourt l'espace en suivant le diamètre¹. Si du premier trou de la balle on tire un diamètre, celui-ci vient tomber à une certaine distance du second trou, distance qui peut servir pour la mesure du temps que la balle emploie à parcourir le diamètre. Le volant a, par exemple, 5 mètres de diamètre, et par suite 15,70 mètres de circonférence, ou, avec 100 rotations par minute, une vitesse périphérique de 26,16 mètres par seconde. Soit 0,25 mètres la distance trouvée, lequel espace est parcouru en 0,00955 secondes par la périphérie du volant. Mais la balle emploie aussi le même temps pour parcourir le diamètre de 5 mètres, elle a par conséquent une vitesse de 522 mètres par seconde. On pourrait, en se basant sur ces données, graduer le cadran de façon qu'il indique immédiatement en mètres la vitesse de la balle. On préfère se servir de la table suivante, qui a été dressée à la suite de nombreuses expériences et que nous ne donnons que partiellement :

Degrés de l'appareil.	Vitesse de la balle en mètres par seconde.
30	124,8
40	192,9
50	161,2
60	179,2
70	193,4
80	205,2
90	212,7
100	222,5
150	261,1
200	290,8
250	312,9
270	323,2

La plus grande différence observée dans la vitesse du projectile, en tirant 50 coups, s'est élevée à 2,7 pour 100.

3. *Détermination de la force Brisante.* — Cette détermination est effectuée en même temps que l'épreuve de la poudre, et dans ce but on mesure la longueur de l'entaille produite par le ciseau poussé en bas par la pression du gaz. Sur une plaque analogue on a produit avec le même ciseau, au moyen de charges graduellement croissantes, des entailles de différentes longueurs. Pour essayer le zinc on se sert d'un mouton qui tombe sur la tête du ciseau protégée par une calotte métallique. On peut aussi fixer le ciseau directement dans le bloc de bois. Celui-ci glisse entre deux colonnes, qui sont munies d'une graduation métrique. Le bloc pèse avec le ciseau 1 kgr.; en tombant d'une hauteur de 30 cm., il doit produire une fente de 1,118 à 1,220 cm. de longueur, si le zinc offre la dureté convenable.

¹ Sous l'influence de l'action de la pesanteur, la balle décrit, comme on le sait, une parabole. On peut facilement tenir compte de cette petite déviation.

Charge.	Longueur de l'entaille.	Tension gazeuse.
200 kil.	0,00600 metres	125 atmosphères
700 »	0,01275 »	438 »
1200 »	0,01740 »	815 »
1700 »	0,01980 »	1066 »
2700 »	0,02580 »	1695 »
2900 »	0,02700 »	1819 »

Rodman, en Amérique, s'est aussi servi de ce procédé pour mesurer la tension gazeuse dans les canons; à travers des ouvertures pratiquées dans la culasse et la paroi du canon passait un petit piston terminé d'un côté par une surface plane, de l'autre par une pointe d'acier; cette pointe s'appuyait contre un bloc de cuivre, dans lequel elle s'enfonçait sous l'action de la pression déterminée par l'inflammation de la poudre. *Noble* et *Abel* ont employé, pour des expériences analogues, l'appareil dit *crusher* (voyez page 545), dans lequel un cylindre de cuivre mou est comprimé plus ou moins entre une cheville en fer et le fond de la cavité pratiquée à l'extrémité du bouchon vissé qui ferme l'ouverture destinée à recevoir l'appareil. En mesurant la diminution de hauteur éprouvée par le cylindre et la comparant avec celle produite par une charge directe, on obtient également la grandeur de la tension gazeuse. Ces expériences ont montré que ce n'est pas au fond de l'âme que la tension est la plus grande, mais qu'elle augmente jusqu'au quart environ de la longueur de l'âme et qu'à partir de ce point elle commence à diminuer. Cela est en rapport avec la rapidité croissante de la combustion de la poudre et avec l'augmentation de l'espace par le déplacement du projectile.

Mesure de l'effet. — Pour les agents explosifs comme la dynamite, etc., ces mesures de la tension gazeuse ne sont pas faciles à réaliser; on se contente de comparer l'effet qu'une cartouche de dynamite exerce sur un disque de tôle placé sur un trou, et l'on mesure avec du mercure la cavité ainsi produite. On peut adapter directement le disque de tôle au pendule à réaction, et alors déterminer en même temps approximativement la force propulsive. Le corps du génie autrichien détermine la force brisante de la dynamite en mesurant la compression que subit, sous l'influence de la charge d'épreuve, un cylindre, dont la hauteur est réduite de 20 mm. à 8-13 mm.

Épreuves chronoscopiques. — On a déjà mentionné, à propos de l'*épreuve d'Uchatius*, les tentatives faites pour transformer les degrés empiriques en la vitesse initiale de la balle. Depuis que l'on est arrivé à pouvoir mesurer des fractions de temps extrêmement faibles, on préfère de beaucoup déterminer directement la vitesse du projectile pour se rendre compte de la force de la poudre, de l'influence du grenage, de la méthode de charge et de la forme de l'arme, et obtenir des nombres facilement comparables. La vitesse initiale la plus grande possible exerce une grande influence sur la puissance du projectile comme agent de destruction, lorsque, par exemple, il est lancé contre des plaques de blindage, sur la longueur de la trajectoire, etc.

L'importance de la vitesse initiale ressort de la formule de l'énergie cinétique $\frac{m v^2}{2g}$, puisque cette grandeur croît proportionnellement au carré de la vitesse.

Un boulet de 20 kgr. sortant du canon avec une vitesse de 500 mètres a une énergie cinétique de $\frac{20 \times 500^2}{19,0} = 255102$ kilogrammètres ou de 255 tonnes

métriques, laquelle était emmagasinée dans la poudre sous forme d'énergie potentielle. Ne pouvant pas donner ici la description complète des nombreux *chronoscopes* ou *chronographes*, nous nous bornerons à indiquer brièvement les principes sur lesquels reposent ces appareils. Les notations du temps sont obtenues presque exclusivement par l'intermédiaire du courant galvanique, et surtout à l'aide de l'étincelle d'induction. Celle-ci se produit dès que le projectile interrompt momentanément ou d'une manière durable le courant induit, et à cet effet le projectile rompt un fil métallique tendu sur la bouche de la pièce, ou bien il passe à travers une grille en fils métalliques sur laquelle est tendu un fil conducteur, ou bien enfin il écarte pour un moment du point de contact un cadre léger sur lequel est tendue une feuille de papier et, le cadre retombant immédiatement, referme le courant avant que le projectile traverse le premier disque. A l'aide de ces dispositions ou d'autres analogues, on évite la dépense de nombreux appareils d'induction beaucoup plus coûteux.

L'un des pôles du courant induit se termine par un fil de platine pointu enfoncé dans un tube de verre, l'autre est mis en communication avec un rouleau métallique, qui tourne au-dessous du fil de platine fixe avec une vitesse périphérique très grande, mais très uniforme. La surface est polie, ou bien elle est recouverte d'une feuille de papier noircie avec de la suie ou d'une feuille d'étain, sur laquelle est appliquée de la gélatine colorée en rouge recouverte elle-même d'une couche de suie. L'étincelle produit sur le métal poli une tache d'oxyde, elle brûle la suie en découvrant la feuille d'étain, qui apparaît sous forme d'un petit point blanc au milieu d'une auréole rouge et permet une lecture très exacte. La lecture est faite à l'aide d'une loupe et de fils croisés. La distance des marques successives entre elles donne la mesure des vitesses du projectile entre la bouche du canon, le premier disque et les suivants, dont naturellement les distances sont connues.

La rotation est produite à l'aide d'un système de cinq ou d'un plus grand nombre de roues, qui est mis en mouvement à l'aide d'un poids, dès que l'on soulève un arrêt. Comme régulateur on se sert généralement d'un volant; on peut aussi adapter un régulateur à boules, qui met un frein en activité, lorsque la rotation est trop rapide. Il est très convenable, pour contrôler le nombre des tours, dès que la vitesse maxima est atteinte, d'accoupler un compteur à l'un des axes tournant le moins rapidement. Dans le *chronographe de Siemens*, ce dispositif est remplacé par un petit ressort qui, après chaque cent rotations du disque compteur, est frappé et entre en vibration. Il est alors facile de contrôler le nombre de ces coups à l'aide d'un pendule à secondes. La lecture des distances entre les marques produites par l'étincelle est beaucoup facilitée, si l'on munit le disque d'une division en degrés, ou bien si on le met en communication avec une deuxième combinaison de roues qui réduit le mouvement, de façon que, par exemple, cent rotations de la roue motrice ne produisent qu'une seule rotation du disque compteur. Si maintenant la roue motrice est munie d'une division en 100 degrés, un de ces degrés correspond sur le disque compteur à

$\frac{1}{100 \times 100 \times 100} = 1$ millionième de seconde. La vitesse elle-même du projectile dans le canon de l'arme, le changement qu'elle éprouve avec l'augmentation de la tension gazeuse, ont été déterminés chronographiquement de cette manière dans les canons, comme dans les petites armes.

Dans ce but, *Noble* introduit par des trous latéraux le fil conducteur recourbé en U dans l'âme de la pièce, assez loin pour qu'il soit coupé par le passage du projectile.

Siemens introduit par deux trous placés vis-à-vis l'un de l'autre les fils isolés dont le revêtement en caoutchouc est déchiré par le projectile, après quoi ce dernier établit la communication entre les armatures extérieure et intérieure d'une bouteille de Leyde et produit ainsi l'étincelle.

Le *chronographe de Brett* rend inutile le poids qui doit mettre en mouvement tout le système des roues. Un léger mouvement d'horlogerie met en rotation un pendule conique qui, une fois par seconde, fait le tour d'un tambour métallique fixe de 1 mètre de circonférence. L'étincelle éclate entre un index que porte le pendule et le tambour. La graduation dont ce dernier est muni permet de lire la distance entre les étincelles à 1 millimètre près et d'apprécier jusqu'à $\frac{1}{10}$, de sorte qu'on peut déterminer $\frac{1}{10000}$ de seconde. A chaque rotation le tambour est un peu abaissé, de sorte qu'on mesure aussi les vitesses au-dessus d'une seconde.

Le Boulangé se sert de la chute de l'ancre d'un électro-aimant dès que le courant est interrompu. L'ancre est une baguette suspendue verticalement, dont l'extrémité inférieure porte une douille en étain. Un second électro-aimant supporte un poids qui, lorsque sa base est touchée, détache un ressort, lequel produit à l'aide d'une lame fine une marque sur la douille en étain. La première marque est produite par l'interruption simultanée des courants circulaires des deux électro-aimants. La seconde marque est obtenue par la chute de l'ancre du premier électro-aimant, aussitôt que son fil conducteur tendu sur la bouche du canon est brisé, tandis que cela se produit pour l'électro-aimant à poids par la rupture du fil de la cible. La seconde marque se trouve plus haut; la distance entre les deux correspondra avec le temps que le projectile a employé pour parcourir la distance entre la bouche du canon et la cible. Avec la hauteur de chute on calcule, comme on le sait, le temps employé pour la chute. Les mesures effectuées à l'aide des appareils qui viennent d'être mentionnés ou d'autres ont maintenant atteint une exactitude telle que les vitesses par seconde trouvées pour les projectiles diffèrent à peine de 1 mètre.

2. SUCCÉDANÉS DE LA POUDRE A TIRER.

Généralités. — Dans l'analyse de ces substances on a s'occuper aussi bien des éléments de la poudre à tirer (azotate de potassium, charbon, soufre) que des différentes substances par lesquelles ils peuvent être remplacés; l'azotate de potassium peut être remplacé par l'azotate de sodium, l'azotate de baryum ou le chlorate de potassium. Souvent le soufre manque complètement; la substance explosive peut alors contenir, à la place du soufre, les corps proposés, par l'au-

teur : xanthogénate de potassium, sulfobenzoates ou sulfophénates. Le charbon de bois peut être remplacé par de la poudre de lignite ou de houille, du noir de fumée, de la résine, du pétrole, des copeaux de bois bouillis avec des solutions de salpêtre ou de chlorate de potassium ou nitrés avec de l'acide sulfurique et de l'acide azotique. La noix de galle, le tannin, les écorces tannifères, le tan épuisé, le fer et le ferrocyanure de potassium, enfin le sucre de canne servent également comme succédanés du charbon. Les essais relatifs à l'intimité du mélange, à la densité de la masse, aux produits fournis par l'explosion, ne sont point jusqu'à présent effectués et ils n'offrent d'ailleurs qu'un intérêt secondaire.

Pratique des analyses. — Analyse qualitative. — On commence par enflammer une petite quantité de la substance. La couleur de la flamme, la vivacité de l'explosion, la nature du résidu fournissent déjà quelques indications. Ainsi une flamme jaune indique la présence d'*azotate de sodium*, une flamme verdâtre celle d'*azotate de baryum*, une explosion vive et très bruyante la présence de *chlorate de potassium* et un résidu contenant du fer celle de *combinaisons du ferrocyanogène*, etc.

On épuise un autre échantillon avec de l'eau froide, puis avec de l'eau bouillante, on évapore le liquide filtré à sec et l'on chauffe jusqu'à fusion une particule du résidu sur une lame de platine. S'il se produit une détonation il y a, outre les azotates et les chlorates, une *substance combustible soluble*. Si le résidu de la calcination renferme de l'acide sulfurique, qui n'existait pas primitivement, la substance explosive doit avoir été mélangée avec un *xanthogénate* ou une des *combinaisons des acides sulfoconjugués* mentionnés plus haut. L'acide xanthogénique donnant avec les sels de cuivre un précipité jaune, et les acides sulfoconjugués une coloration violette avec le perchlorure de fer, il sera facile de reconnaître à l'aide de ces réactifs la présence de ces composés. Si la réaction de l'acide sulfurique manque, il faut rechercher le tannin, le sucre et les combinaisons du ferrocyanogène. Pour reconnaître le *sucre*, on fait bouillir une petite quantité du résidu avec de l'acide sulfurique très étendu, on ajoute une solution alcaline de tartrate de cuivre et l'on chauffe doucement ; la présence du sucre est indiquée s'il se forme un précipité rouge de protoxyde de cuivre ; on reconnaît le *tannin* à la coloration noire qu'il donne avec les sels de fer, les *combinaisons du ferrocyanogène* en les transformant en bleu de Berlin. Si au contraire le résidu sec de la solution aqueuse fond sans donner lieu à une combustion, il n'y a à s'occuper que des azotates et des chlorates. Une vive effervescence, due à un dégagement d'oxygène, qui sera facile à observer si l'on opère dans un tube à essais, indique la présence de *chlorates*. Dans le résidu, l'azotate d'argent produit alors un précipité, tandis que cela n'était pas possible avant la fusion. S'il n'y a pas de chlorates, on ne peut avoir affaire qu'aux différents azotates. L'*azotate de baryum* fond difficilement et laisse après calcination du carbonate de baryum infusible et insoluble (l'acide carbonique provient de la flamme). On le reconnaît plus sûrement par précipitation au moyen de l'acide sulfurique. L'azotate de baryum est décelé par la coloration jaune de la flamme. Il ne faut jamais manquer de rechercher aussi l'azotate de potassium, parce que habituellement ce dernier n'est que partiellement remplacé par l'azotate de sodium. Les réactions avec le chlorure de platine et l'acide tartrique font reconnaître facilement le potassium et par suite l'*azotate de potas-*

sium. Il ne faut pas oublier non plus, si l'on a eu la réaction de la soude, de rechercher la présence du *carbonate et du sulfate de sodium*, parce que l'on doit mélanger avec l'azotate de sodium du carbonate de sodium calciné ou du sulfate de sodium, afin de compenser au moyen de ces sels, qui absorbent l'eau en s'y combinant, la trop grande hygroscopicité de l'azotate de sodium. On trouve aussi des formules dans lesquelles on fait entrer les azotates d'ammonium, de calcium et de magnésium, mais c'est à peine si l'on doit s'attendre à rencontrer ces sels, à cause de la rapidité avec laquelle ils absorbent l'humidité. La présence des *picrates* de potassium, de sodium, d'ammonium et de baryum, dont l'emploi est très fréquent, est facilement reconnue à la coloration jaune de la solution, qui devient beaucoup plus foncée lorsqu'on la chauffe avec du sulfure d'ammonium ou mieux encore avec du cyanure de potassium et de la potasse caustique. La soie et la laine sont teintes en jaune par la solution acidifiée. La solution des picrates a une saveur fortement amère. — Dans le résidu du lavage, le *soufre* se trouve sous forme de petits grains faciles à reconnaître à l'aide du microscope ; en outre, si l'on chauffe le résidu, il se produit une petite flamme bleue et il se dégage l'odeur de l'acide sulfureux ; enfin, si l'on fait bouillir le résidu avec un peu d'hydroxyde de potassium, il se forme du sulfure de potassium, dont on peut constater la présence dans le liquide filtré à l'aide d'une solution alcaline de plomb ou de nitroprussiate de sodium.

On peut jusqu'à un certain point distinguer les différentes *sortes de charbons* par la manière dont elles se comportent sous l'influence de la chaleur. La *houille* et le *lignite* donnent, lorsqu'on les chauffe sur une lame de platine, une flamme un peu éclairante, et dans un tube à essais quelques gouttelettes de goudron ; le résidu s'éteint difficilement avec la houille, facilement avec le lignite. Le *charbon de bois* et le *noir de fumée* sont facilement détruits par combustion ; ce dernier peut être isolé par lévigation. On reconnaît à la loupe la présence de *copeaux de bois*, ainsi que celle des *écorces*, de la *noix de galle*, du *tan*, dont le tannin peut être découvert dans la dissolution ; si les copeaux de bois, même après le lavage complet, brûlent rapidement lorsqu'on les chauffe, on a affaire à des *copeaux nitrés*. La même chose se produit, si la substance explosive a été additionnée de *collodion* ou de *coton-poudre*.

On reconnaît la présence du *pétrole* à l'odeur de la poudre. On peut dissoudre les *résines* en épuisant par l'alcool chaud le résidu du lavage ; la *nitroglycérine* pourrait être enlevée très facilement par l'éther, elle passe cependant dans la solution alcoolique.

Analyse quantitative. — Il faut commencer par dessécher la substance. On l'épuise ensuite complètement par l'eau et l'on évapore la solution à siccité, puis on rassemble le *résidu* sur un filtre taré et on le pèse après dessiccation. — On peut doser l'*acide azotique* d'après la méthode de *Pelouze* (on décompose avec une quantité mesurée de solution titrée de protochlorure de fer et on titre avec le permanganate de potassium), en supposant qu'il n'y ait que des azotates. S'il y a du *chlorate de potassium*, il réagit également sur le protochlorure de fer, d'après la formule : $6\text{FeCl}^2 + \text{KClO}^3 + 3\text{H} = 6\text{FeCl}^3 + \text{KCl} + 3\text{H}^2\text{O}$. Si, après le dosage de l'oxygène libre des azotates et des chlorates, on fond un nouvel échantillon du résidu jusqu'à ce que le chlorate de potassium se soit transformé en chlorure, et

si maintenant on dose ce dernier, par exemple, d'après la méthode de *Mohr* avec une solution titrée d'argent en présence de chromate de potassium, on peut, en combinant les deux dosages, calculer l'*acide azotique* et l'*acide chlorique*. Le *baryum* et le *potassium* sont dosés comme à l'ordinaire, le *sodium* par reste. Le dosage du *soufre* est effectué comme s'il s'agissait de la poudre proprement dite. On peut précipiter le *xanthogénate de potassium* de la solution acétique sous forme de sel de cuivre. Le tannin peut aussi être dosé de la même manière. Le *sucré* peut être trouvé par polarisation, le *ferrocyanure de potassium* peut être dosé à l'aide d'une solution titrée de caméléon, ou bien on peut le précipiter par le perchlorure de fer, rassembler le bleu de Berlin, calciner celui-ci et peser le résidu de peroxyde de fer (560 parties de peroxyde de fer correspondent à 579 parties de ferrocyanure de potassium cristallisé). — Relativement aux autres éléments on peut se contenter d'évaluations approximatives.

3. COMPOSITIONS D'ARTIFICES.

L'analyse des différentes compositions d'artifices est effectuée de la même manière que celle des succédanés de la poudre; avec ces compositions, il faut en outre s'occuper des substances qui, comme les *sels de strontium* et de *cuivre*, ne sont ajoutées qu'en vue de colorer la flamme; il faut aussi ne pas oublier les copeaux métalliques, de fonte, d'acier, de zinc, l'amalgame de zinc, qui produisent des étincelles brillantes, les *résines*, qui ne servent que comme substances agglutinantes, enfin les *sulfures d'antimoine* et d'*arsenic*, qui relèvent l'éclat de la flamme.

On pourra suivre pour l'analyse la marche indiquée précédemment, du résidu du traitement par l'eau éliminer la résine au moyen de l'alcool et ensuite isoler facilement par lixiviation les copeaux métalliques lourds ainsi que les sulfures d'antimoine et d'arsenic.

4. NITROGLYCÉRINE.

Matières premières.

Acide azotique. — Il est généralement préparé dans la fabrique même, ce qui est une garantie suffisante pour sa bonne qualité. Il ne doit pas être trop fortement coloré par de l'acide hypoazotique, et son poids spécifique doit être égal à 1,5.

Acide sulfurique. — On l'achète dans les fabriques de produits chimiques sous forme d'acide extra-concentré. Il faut que ce soit de l'hydrate d'acide sulfurique aussi pur que possible, et il doit avoir un poids spécifique au moins égal à 1,840; on pourrait, si cela était nécessaire, l'amener à cette densité en y ajoutant de l'acide fumant. Il faut éviter une trop grande teneur en *combinaisons arsenicales*, et on l'essaie à ce point de vue en y faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré, après l'avoir fortement étendu.

Glycérine. — Pour l'essayer on se sert de l'aréomètre. A 51°,2 Baumé = 1,264 de densité, la glycérine est anhydre; on se contente généralement d'une glycérine

à 50° Baumé = 1,2505 de densité. La présence à l'état libre d'acides gras volatils, de chaux et de matière colorante offre peu d'importance, il vaut mieux cependant se servir d'une matière pure.

Fabrication. Voyez *Produit*.

Produit : Nitroglycérine. — La nitroglycérine doit être neutre et ne pas s'altérer avec le temps. Elle se solidifie par le froid, elle bout à 184°, mais entre 210 et 240° elle donne lieu à une explosion dangereuse. Son poids spécifique est 1,400.

Pour s'assurer de sa pureté on a coutume de ne déterminer que sa teneur en azote.

a. Dosage de l'azote à l'état de gaz d'après Dumas. — *Ph. Hess*, de Vienne, procède de la manière suivante :

Dans un petit ballon de verre à parois lisses, on pèse 0,15 gr. tout au plus de nitroglycérine et, à l'aide d'une baguette de verre bien unie, on y mélange 15 à 20 gr. d'oxyde de cuivre en poudre fine. Le tube à combustion fermé par un bout contient, à partir de l'extrémité fermée, 10 cm. de bicarbonate de sodium, un tampon d'amiante, 5 cm. d'oxyde de cuivre en grains, 15 cm. du mélange, environ 2 cm. de l'oxyde de cuivre employé pour nettoyer le ballon, 10 à 15 cm. d'oxyde de cuivre en grains, enfin 15 cm. de toile cuivre réduite dans un courant d'hydrogène. Il est aussi convenable d'isoler le mélange en avant et en arrière par des tampons d'amiante et de le préserver d'un chauffage trop intense au moyen d'écrans en tôle. Il faut faire durer la combustion pendant au moins trois heures, afin que la distillation de la nitroglycérine ne se fasse que lentement. On arrive de cette façon à terminer l'analyse comme à l'ordinaire, sans qu'il se produise d'accident. (Voy. p. 506.)

b. W. Hempel recommande sa méthode de combustion dans le vide produit au moyen d'une pompe pneumatique à mercure, méthode dans laquelle on pèse l'eau et l'acide carbonique, tandis que l'azote est obtenu sous forme de gaz. Il est bien certain que c'est la manière la plus sûre de se mettre à l'abri d'une explosion.

A l'aide de cette méthode de *Dumas*, on trouve 18,5 à 18,9 pour 100 d'azote, ce qui concorde avec la formule de la trinitroglycérine.

Afin d'éviter ces analyses par combustion toujours assez compliquées, on a proposé différentes méthodes qui sont basées sur la décomposition de la nitroglycérine par l'hydroxyde de potassium, décomposition dans laquelle il se forme de l'azotate de potassium.

c. Beckerhinn pèse dans un ballon 0,5 gr. de nitroglycérine, il ajoute un excès de solution normale alcoolique de potasse, par exemple 20 C.C., il chauffe jusqu'à ce que toute la nitroglycérine soit dissoute et il titre la potasse non combinée. Chaque centimètre cube de solution de potasse saturée correspond à 0,014 gr. d'azote. Il a trouvé ainsi 18,79 à 18,68 pour 100 d'azote; malheureusement, la concordance paraît n'être qu'accidentelle; il se forme probablement aux dépens de l'alcool de l'acide formique et de l'acide acétique, qui neutralisent une partie de l'hydroxyde de potassium, tandis que, d'un autre côté, l'acide azotique est réduit partiellement en ammoniaque.

d. C'est pour cela que *Ph. Hess* propose de doser l'acide azotique formé. Il recommande pour cela la méthode de *Schlaesing*, perfectionnée par *Schultze*. On

transforme l'acide azotique en bioxyde d'azote au moyen d'un excès de protochlorure de fer acide, puis on recueille le gaz dans une lessive de soude et on le mesure, ou bien on le transforme en acide azotique en le mettant en contact avec l'oxygène atmosphérique et de l'eau et on le dose sous cette forme par l'acidimétrie. Comme il se forme toujours de l'ammoniaque, il vaudrait peut-être mieux traiter la solution alcaline par le zinc et des copeaux de fer, afin de transformer l'acide azotique en ammoniaque et doser celle-ci par l'alcalimétrie, après distillation. Dans ces essais rapides, on trouvera fréquemment des nombres s'éloignant beaucoup de la réalité, jusqu'à 10 et 12 pour 100 d'azote en moins; c'est pourquoi ces résultats doivent toujours être contrôlés par l'analyse élémentaire.

5. DYNAMITE ET PRÉPARATIONS ANALOGUES.

Généralités. — Dans la dynamite, on dose la terre d'infusoires et la nitroglycérine, dont le poids est environ trois fois celui de la première. A la place de la terre d'infusoires, il peut y avoir de la craie finement divisée, de la marne argileuse, de la cendre de boghead, de la cellulose, de la sciure de bois, de la laine tontisse. On a aussi à s'occuper des mélanges de nitroglycérine avec du coton-poudre et de la sciure de bois nitrée, avec de l'azotate de baryum et de la poudre de charbon, enfin, des poudres de mine qui sont employées sous les noms commerciaux de dynamite au coton-poudre, de dualine, de lithofracteur. La combinaison la plus récente est la gélatine détonante; elle se compose de 10 parties de coton-poudre soluble et de 90 parties de nitroglycérine (et quelquefois de 4 parties de camphre) qui, en se combinant, donnent une masse transparente ressemblant au caoutchouc.

Analyse. — Dans toutes ces préparations, le dosage de la *nitroglycérine* est ce qu'il y a de plus important. Sur un filtre desséché, on épuise successivement par l'éther, l'esprit de bois et l'alcool absolu une quantité pesée de la préparation grossièrement pulvérisée, on agite le liquide filtré avec un peu de carbonate de potassium calciné, afin de combiner l'eau et les traces d'acide, on verse le liquide clair dans une petite capsule pesée et on lave le carbonate de potassium avec un peu du dissolvant. En évaporant la solution à une douce température, on obtient le poids de la nitroglycérine pure.

Si la préparation renferme un peu de résine, celle-ci se dissout également, mais on peut l'éliminer par agitation avec une solution de carbonate de potassium ou de sodium.

On traite le résidu par l'eau chaude, afin de dissoudre les *azotates* qui peuvent être présents, et on dose ceux-ci par la méthode ordinairement usitée. A l'aide du microscope, on recherche dans le résidu du traitement par l'eau: le *charbon de bois*, la *laine tontisse*, les *copeaux de bois*, la *cellulose*, le *coton-poudre*, les *copeaux de bois nitrés*; lorsqu'on chauffe au rouge le résidu, les copeaux brûlent, s'ils sont nitrés, en produisant une vive détonation.

Parmi les *éléments minéraux*, on reconnaît la *terre d'infusoires* aux carapaces microscopiques des diatomées, et, en outre, à ce qu'elle se dissout facilement dans la potasse bouillante, de laquelle elle se précipite sous forme d'une gelée,

lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque. La présence de la *craté* est indiquée par l'effervescence que produit un acide étendu, et on peut la doser sous forme d'oxalate de calcium ou par l'acidimétrie. Le *kaolin* et la *cen-dre de boghead* renfermant de l'alumine, il suffit de soumettre le résidu à une désagrégation par le carbonate de sodium pour reconnaître la présence de ces matières.

6. COTON-POUDRE.

Généralités. — Le coton-poudre (cellulose trinitrique) se distingue par la vivacité avec laquelle il brûle et son insolubilité presque complète dans un mélange d'éther et d'alcool. On y trouve, en outre, du coton-poudre soluble (cellulose binitrique); ce dernier brûle avec moins d'énergie, il est facilement soluble dans un mélange d'alcool et d'éther, avec lequel il donne un liquide filtrable, qui, en se desséchant, laisse des pellicules transparentes de collodion. Enfin, on trouve dans la préparation commerciale de la cellulose inaltérée. La cellulose trinitrique et la cellulose binitrique sont réduites en cellulose par une solution alcaline de protoxyde d'étain.

Analyse. — On pourrait soumettre un échantillon directement à l'analyse immédiate, puis un autre à la réduction après traitement par le mélange d'alcool et d'éther, et déterminer ainsi par cette analyse indirecte les trois éléments. Comme les fibres organisées du coton sont attaquées, couche par couche, de dehors en dedans par la nitration, une pareille coïncidence n'est pas impossible.

Le *dosage direct de l'azote*, d'après *Dumas*, a été fréquemment effectué. Pour cela, il est avant tout nécessaire de couper le coton-poudre en morceaux aussi petits que possible, afin de pouvoir le mélanger intimement avec l'oxyde de cuivre. Malgré cela, la combustion sera un peu vive, parce qu'une évaporation graduelle, comme avec la nitroglycérine, n'est pas possible. — Les méthodes de *dosage direct de l'acide azotique*, qui ont été mentionnées à propos de la nitroglycérine, présentent les mêmes causes d'inexactitude. En épuisant le coton-poudre par l'eau, on découvrira s'il a été mélangé avec des *azotates*, des *chlorates*, ou bien s'il a été, comme l'a proposé *Link*, pour le rendre moins brisant, imprégné avec du *verre soluble*.

7. ACIDE PICRIQUE.

Généralités. — L'acide picrique, $C^6H^3(AzO^3)^3O$, généralement employé sous forme de sel de potassium ou de sodium, a toujours besoin, pour brûler complètement, d'être additionné de sels oxydants. En le mélangeant avec des quantités plus ou moins grandes d'azotate ou de chlorate de potassium, on peut faire varier son action de façon à avoir un agent propulsif puissant ou un agent doué d'une force brisante très énergique, mais alors dangereux et faisant explosion par le choc.

Analyse. — On reconnaît facilement la poudre au picrate à sa couleur jaune et à sa saveur amère. Si on la dissout, on obtient un liquide avec lequel on peut, après addition d'un peu d'acide sulfurique, teindre en un beau jaune des fibres

animales. Sous l'influence des agents réducteurs, par exemple le sulfate d'ammonium, ou le cyanure de potassium, la couleur devient beaucoup plus foncée, elle passe au brun rouge.

L'analyse quantitative est plus difficile. On pourrait peut-être, imitant la méthode de *Huss* pour l'essai du salpêtre, dissoudre le picrate d'une quantité pesée de poudre en la traitant par vingt-cinq fois son poids d'eau bouillante, et ensuite déterminer la température à laquelle les premiers cristaux se forment ; mais il faudrait calculer des tables particulières pour le sel de potassium et le sel de sodium et, en outre, les azotates et les chlorates, également dissous, ne manqueraient pas de troubler les résultats. L'acide picrique empêche que l'on puisse doser l'acide azotique, parce que le groupe AzO^3 participe aussi à l'oxydation du fer.

8. FULMINATE DE MERCURE.

Le fulminate de mercure contenu dans les mélanges pour amorces est transformé par ébullition avec de l'eau régale en bichlorure de mercure, que l'on dose sous forme de mercure métallique (par le protochlorure d'étain en excès) ou à l'état de sulfure (par l'hydrogène sulfuré). Les *chlorates* et les *azotates mélangés* peuvent être séparés par lixiviation d'avec les fulminates difficilement solubles et dosés par les procédés ordinaires. Le soufre et le sulfure d'antimoine sont dissous par l'eau régale avec le sel de mercure et déterminés comme à l'ordinaire.

9. ALLUMETTES.

Généralités. — On peut distinguer : *a.* les allumettes avec phosphore ordinaire, *b.* les allumettes avec phosphore amorphe et *c.* les allumettes sans phosphore. Ces dernières, à cause de la difficulté de leur inflammation, sont cependant peu employées, et pour cette raison, nous ne nous en occuperons pas d'une manière particulière.

Les substances qui entrent dans la composition des différentes allumettes peuvent être groupées de la manière suivante :

A. Pâte de l'allumette :

a. Substances combustibles : phosphore ordinaire et amorphe ; soufre libre ou combiné avec le phosphore ; sulfures métalliques, par exemple sulfure d'antimoine ; en outre, hyposulfite de cuivre et d'ammonium, ferrocyanure de plomb, etc.

b. Substances fournissant de l'oxygène : azotates de potassium, de baryum, de plomb, minium, peroxyde de plomb, peroxyde de manganèse, chlorate de potassium, bichromate de potassium et chlorite de plomb.

c. Matières colorantes : outre les oxydes colorants nommés plus haut et les sulfures, outremer, smalt, ocre, peroxyde de fer, craie, kaolin, gypse, ainsi que des matières colorantes organiques, par exemple le carmin d'indigo, les couleurs d'aniline ; ces dernières, dissoutes dans l'alcool, sont généralement déposées sur la pâte après son application.

Elles produisent ainsi un lustre métallique. On obtient aussi un lustre gris de plomb foncé en exposant à l'action de l'hydrogène sulfuré, lorsqu'elle est encore humide, la tête des allumettes munie d'une pâte renfermant de l'azotate de plomb.

d. Substances destinées à augmenter le frottement : outre les différents corps des classes *b* et *c*, pierre ponce, poudre de verre, sable quartzeux fin, terre d'infusoires.

e. Matières collantes : gomme et gélatine, plus rarement dextrine.

B. Sur le bois ou dans le bois lui-même : sur la tête de l'allumette, soufre ou paraffine, plus rarement *acide stéarique* ou *résine*, avec lesquels le bois est imprégné. Les allumettes sont quelquefois imprégnées dans les parties non recouvertes avec de l'*acide borique*, afin qu'elles ne continuent pas à brûler après qu'on s'en est servi. Enfin elles sont fréquemment colorées en rouge avec une décoction de bois du Brésil, etc.

A la place du bois, on emploie aussi de petites bougies de cire, du carton imprégné de salpêtre, de l'amadou, etc.

La pâte elle-même est toujours appliquée sous forme d'une masse sirupeuse épaisse avec un dissolvant aqueux et fixée par dessiccation; elle peut par suite être détachée de l'allumette avec de l'eau froide et ensuite soumise à l'analyse.

Analyse qualitative. — On reconnaît le *phosphore* à son odeur, à la lueur qu'il produit dans l'obscurité, enfin en recherchant, à l'aide d'une solution d'acide molybdique, si la solution de la pâte dans l'acide azotique bouillant renferme de l'acide phosphorique¹.

La pâte s'enflamme en produisant une explosion, si elle contient du *chlorate de potassium*.

On ramollit l'allumette dans de l'eau distillée tiède, à l'aide de la fiole à jet on détache l'enduit et l'on filtre. Dans le liquide filtré se trouvent les azotates de potassium, de plomb et de baryum, le chlorate et le chromate de potassium, enfin l'hyposulfite de cuivre et d'ammonium. On recherche l'*acide azotique* avec le sulfate de protoxyde de fer et l'acide sulfurique, le *plomb* avec l'hydrogène sulfuré ou l'acide sulfurique, le *baryum* avec l'acide sulfurique, le *chlorate de potassium* en traitant le résidu de l'évaporation par l'acide sulfurique concentré, le *chromate de potassium* avec l'acétate de plomb, le *potassium* avec le chlorure de platine ou l'acide tartrique. Une coloration bleue de la solution indique la présence de *sels de cuivre*. La *gélatine* est précipitée par le tannin, la *gomme* donne du glucose (réaction du cuivre) par ébullition avec de l'acide sulfurique étendu. La *dextrine* se colore en bleu rougeâtre par la solution d'iode. Les *couleurs organiques* entrent également en dissolution.

Le *phosphore ordinaire* se trouve dans le résidu; en chauffant ce dernier on reconnaît sa présence aux lueurs qu'il répand; pour produire cette réaction avec une grande netteté, on fait bouillir dans un ballon avec de l'eau une particule du résidu, on condense la vapeur d'eau dans un gros tube de verre recourbé par en bas et fixé sur le ballon à l'aide d'un bouchon; dans l'obscurité on observe

¹ Si l'on a affaire à du phosphore rouge, les deux premières réactions font défaut, il faut alors avoir recours à l'oxydation par l'acide azotique.

alors dans le tube une zone lumineuse. On transforme le *soufre* en acide sulfurique par ébullition avec de l'acide azotique. Le *minium* et le *peroxyde de plomb* se dissolvent par ébullition dans l'acide chlorhydrique en donnant lieu à un dégagement de chlore, et la même réaction se produit avec le peroxyde de manganèse. Dans le liquide filtré on découvre du plomb ou du manganèse, suivant l'oxyde. Pour savoir à quel oxyde on a affaire, on recherche le métal (plomb ou manganèse) contenu dans le liquide filtré, et à la couleur du résidu on reconnaît si l'on a affaire à du minium ou à du peroxyde de plomb. Le plus ordinairement, on trouve dans le liquide filtré de l'azotate de plomb, dans le résidu du peroxyde de plomb mélangé avec plus ou moins de minium; on a alors affaire au produit désigné sous le nom de *minium oxydé*, que l'on obtient en traitant par l'acide azotique concentré du minium en poudre fine, évaporant à sec et broyant le résidu. Pb^2O^4 exige pour sa décomposition complète $5AzO^2OH$. Dans la pratique on n'emploie généralement que 1 partie à 1 partie $1/2 AzO^2OH$. Dans le résidu, on voit à l'aide de la loupe de petits grains bruns et rouges juxtaposés. Si la couleur manque et si malgré cela il se dégage du chlore, c'est l'indice de la présence du chlorite de plomb, dont l'auteur a recommandé l'emploi en mélange avec le sulfure d'antimoine pour la préparation des allumettes sans phosphore. — Les *sulfures d'antimoine, de fer, de plomb* sont dissous par l'eau régale et reconnus aux réactions qui leur sont propres, la couleur bleue de l'*outremer* est détruite par l'acide chlorhydrique, le *bleu de smalt* reste inaltéré, il en est de même pour les autres substances destinées à augmenter le frottement. La *craie* et le *gypse* ne sont employés que pour modérer la vivacité de l'explosion du chlorate de potassium. L'effervescence au contact de l'acide chlorhydrique, les réactions du calcium et de l'acide sulfurique permettent de reconnaître la présence de ces corps. — Après digestion du résidu avec de l'acide azotique on peut extraire de la portion insoluble, au moyen de l'alcool ou de la ligroïne, l'*acide stéarique*, la *cire* et la *paraffine*. On rencontre rarement un peu de ces substances dans la pâte de l'allumette. C'est tout au plus si à la solution alcoolique des couleurs d'aniline, avec laquelle on recouvre la pâte, on ajoute un peu de *résine*, afin d'empêcher la masse d'attirer l'humidité.

Analyse quantitative. — La manière dont la pesée de la substance à analyser doit être faite offre une grande importance. En raclant, pulvérisant et mélangeant les substances on courrait risque de les voir s'enflammer. On peut peser un certain nombre d'allumettes⁴, après les avoir desséchées dans le vide en présence d'acide sulfurique, détacher la pâte avec de l'eau, dessécher de nouveau les allumettes et les peser encore; ou bien on se contente de déterminer, dans une quantité quelconque de substance, les proportions relatives des éléments les plus importants de la masse. Dans une portion on détermine, par exemple, la proportion entre le plomb et le phosphore, dans une autre quantité celle entre le plomb et le soufre, dans une troisième portion celle entre le plomb et le potassium (l'azotate de potassium), etc., et pour les substances plus difficiles à doser, matières colorantes organiques, gélatine, etc., on a recours à des essais. L'analyse

⁴ Afin de réduire le poids du bois, on peut évidemment ne soumettre à cette opération que les extrémités coupées des allumettes.

quantitative sera généralement bornée au dosage du phosphore, du soufre, du plomb, du potassium, de l'acide azotique, de l'acide chlorique et des substances destinées à augmenter le frottement. De la solution aqueuse on précipite le *plomb* par l'hydrogène sulfuré, on filtre, on lave, on dessèche et on calcine le précipité dans un creuset de porcelaine, on l'humecte avec de l'acide azotique et de l'acide sulfurique, on le calcine et on le pèse. Le liquide filtré, évaporé avec de l'acide sulfurique et calciné, fournit tout le *potassium*. L'*acide azotique* est dosé sous forme d'ammoniaque en solution alcaline, après réduction par le zinc et le fer; l'*acide chlorique* est pesé sous forme de chlorure d'argent, après réduction par le sulfate de protoxyde de fer et l'acide sulfurique. En évaporant à sec une portion du liquide filtré on peut, en retranchant du poids du résidu celui des éléments déterminés, obtenir comme différence les *matières organiques agglutinantes*. — Le résidu bouilli avec de l'acide azotique étendu, puis filtré et précipité par le mélange molybdique, donne le *phosphore*. Les *combinaisons de plomb insolubles* sont dissoutes par digestion avec de l'acide azotique étendu et un peu d'acide oxalique, et ensuite dosées sous forme de sulfate ou par la méthode volumétrique sous forme de chromate. — Le résidu bouilli avec de l'acide azotique concentré donne le *soufre* sous forme d'acide sulfurique. Il ne reste plus alors dans le résidu que les substances insolubles destinées à augmenter le frottement, et on peut les peser après calcination.

Les *frottoirs*, comme ceux des allumettes suédoises, contiennent généralement du phosphore, du sulfure d'antimoine, du sulfure de fer, de la gomme. On détache la masse du papier et on l'analyse comme il a été dit précédemment.

Contre-épreuve de l'analyse. — On prépare le mélange d'après les résultats de l'analyse; dans ce but, on mélange intimement, par trituration sur le bain-marie faiblement chauffé, la gomme ou la gélatine en solution aussi épaisse que possible avec le phosphore, jusqu'à disparition de toutes les particules de ce dernier, on ajoute ensuite le soufre, les agents oxydants, et les matières colorantes réduites en poudre extrêmement fine, et enfin on plonge dans le mélange des allumettes soufrées ou paraffinées et on laisse sécher; les allumettes ainsi préparées doivent ressembler à l'échantillon analysé au point de vue de l'aspect extérieur, de la résistance à l'humidité, de l'adhérence de la pâte au morceau de bois, de la facilité et de la sûreté d'inflammation.

CHAPITRE XI

CHAUX, CIMENTS (ET PLATRE)

Généralités. — Suivant que la chaux est employée pour la préparation de la soude, du chlorure de chaux, etc., pour la défécation (fabrication du sucre), l'épuration du gaz, l'amendement des terres, pour la préparation des mortiers aériens et hydrauliques, elle doit être pure ou bien au contraire elle peut être mélangée avec de l'argile, du sable, des combinaisons du soufre, etc. — Le carbonate de calcium naturel, tel qu'il se rencontre sous forme de roche solide (pierre calcaire), est employé tel quel pour les constructions et la confection d'objets d'art ; dans ce cas, les propriétés chimiques offrent moins d'importance que les propriétés physiques (densité, dureté, ténacité et résistance aux agents atmosphériques). — Pour la préparation du chlorure de chaux, l'amendement des terres, l'épuration du gaz, la fabrication du sucre, pour la préparation des mortiers aériens et hydrauliques, la pierre calcaire est employée après avoir été débarrassée par *cuisson* de son acide carbonique, sous forme de *chaux caustique*. Pour les mortiers aériens, la teneur en argile et en sable de la chaux ne doit pas dépasser certaines limites, parce que lors de la cuisson elle est scorifiée par ces substances, elle est transformée en *chaux morte*, c'est-à-dire qu'avec l'eau elle s'éteint plus ou moins difficilement et reste maigre ; plus est pure et compacte la pierre calcaire avec laquelle la chaux est préparée, plus celle-ci foisonne lorsqu'on l'éteint, c'est-à-dire plus est grand le volume de la pâte qu'elle donne. La présence de la magnésie (chaux dolomitique) rend également la chaux maigre. Pour les mortiers hydrauliques, il est au contraire important que la chaux renferme de l'argile et de l'acide silicique.

Matière première. — L'essai de la pierre calcaire comprend, lorsqu'elle doit être employée pour les constructions, les épreuves de la solidité et de la résistance aux agents atmosphériques, et lorsqu'elle est destinée à d'autres usages, la détermination de la teneur en *eau*, en *bitume*, en *acide carbonique*, en *oxydes de magnésium et de calcium*, en *silicate d'aluminium* (acide silicique, oxyde d'aluminium, fer, manganèse), en *alcalis*, en *combinaisons du soufre*, en *acide phosphorique* et en *sable*.

Pierre calcaire pour constructions. — *Épreuve de la solidité.* — Cette épreuve est effectuée en soumettant à la compression des cubes de 7 à 10 cm. de côté au moins ; les surfaces pressées doivent être parfaitement planes et parallèles.

Épreuve de la résistance aux agents atmosphériques. — Dans ce but, on expose

des échantillons humides à la gelée et à la chaleur ; on obtient un effet analogue à l'action de la gelée en plongeant les échantillons dans une solution chaude de sel de Glauber cristallisant par le refroidissement. Plus sera grand le nombre des expériences auxquelles la matière pourra être soumise sans éprouver d'altération, plus grande sera sa résistance aux agents atmosphériques.

Pierre calcaire pour la fabrication de la chaux caustique.

1. *Eau.* — La détermination de l'eau comprend le dosage de l'eau *hygroscopique* et celui de l'eau chimiquement combinée. Pour les usages techniques, on se contente de déterminer la perte de poids que la pierre éprouve par dessiccation à 110 ou 120°. L'eau de constitution (de l'argile) est déterminée par calcination de la substance desséchée à 110 ou 120° et absorption de l'eau ainsi expulsée (dans un tube à chlorure de calcium). — La *perte totale par calcination* (à la fin au contact de l'air) sur une forte flamme donne l'acide carbonique, l'eau de constitution et (éventuellement) les matières organiques (le résultat est inexact en présence de pyrite et de combinaisons du fer).

2. *Acide carbonique.* — On peut doser l'acide carbonique : *a.* en déterminant la perte de poids que le calcaire éprouve par décomposition avec de l'acide chlorhydrique dans l'appareil de *Geissler* ou un autre appareil analogue¹ ; *b.* en déterminant l'augmentation de poids d'un appareil à absorption contenant une lessive de potasse ou de la chaux sodée et disposé pour recueillir l'acide carbonique dégagé au moyen d'acide chlorhydrique² ; *c.* en mesurant, en l'absence de carbonate de magnésium, dans un appareil construit d'après le système de *Scheibler* ou de *Dietrich*, le volume de l'acide carbonique dégagé³.

Les méthodes *a* et *b* donnent pour toutes les chaux des résultats tout à fait exacts, la méthode *c* est celle qui mérite d'être le plus recommandée pour les usages techniques lorsqu'on a affaire à des chaux exemptes de magnésie, parce qu'elle donne dans le temps le plus court des résultats suffisamment exacts et qu'elle est la plus simple (on n'a pas besoin de chauffer). *Scheibler*, *Dietrich*, *Finkener* et l'auteur ont calculé, en tenant compte de l'acide carbonique qui reste absorbé dans leurs appareils, des tables qui indiquent le poids de l'acide carbonique (du carbonate de calcium) correspondant aux centimètres cubes de cet acide lus sur l'appareil à la pression et à la température actuelles. L'auteur emploie l'appareil de *Scheibler* simplifié par *Finkener* et d'une capacité double.

Description de l'appareil de Scheibler-Finkener. — Sur un support A (fig. 136), de 96 cm. de hauteur et 25 cm. de largeur, sont fixés deux tubes communicants *b* et *c* ; *b* est ouvert supérieurement et muni inférieurement d'un bouchon percé de deux trous, par lesquels il est mis en communication d'une part avec *c* et d'autre part avec le réservoir à eau *d* ; *c* communique supérieurement au moyen d'un tube avec le réservoir à air *e* et le flacon *f*, duquel se dégage l'acide carbonique ; *c* est un tube mesureur calibré d'une capacité de 300 C.C. et divisé en demi-centimètres cubes ; le tube *b* sert pour établir l'égalité

¹ FRÉSÉNIUS, *Analyse quantitative*, 4^e édit. française, p. 374 ; voy. aussi Chap. XIII, Sucre de betteraves, Dosage du carbonate de calcium dans la pierre à chaux.

² FRÉSÉNIUS, *Analyse quantitative*, 4^e édit. française, p. 378.

³ *Ibid.*, p. 381.

des niveaux de l'eau en *b* et *c*, son diamètre est égal à celui de *c*. Le flacon à décomposition, duquel se dégage l'acide carbonique, a une capacité de 275 C. C.

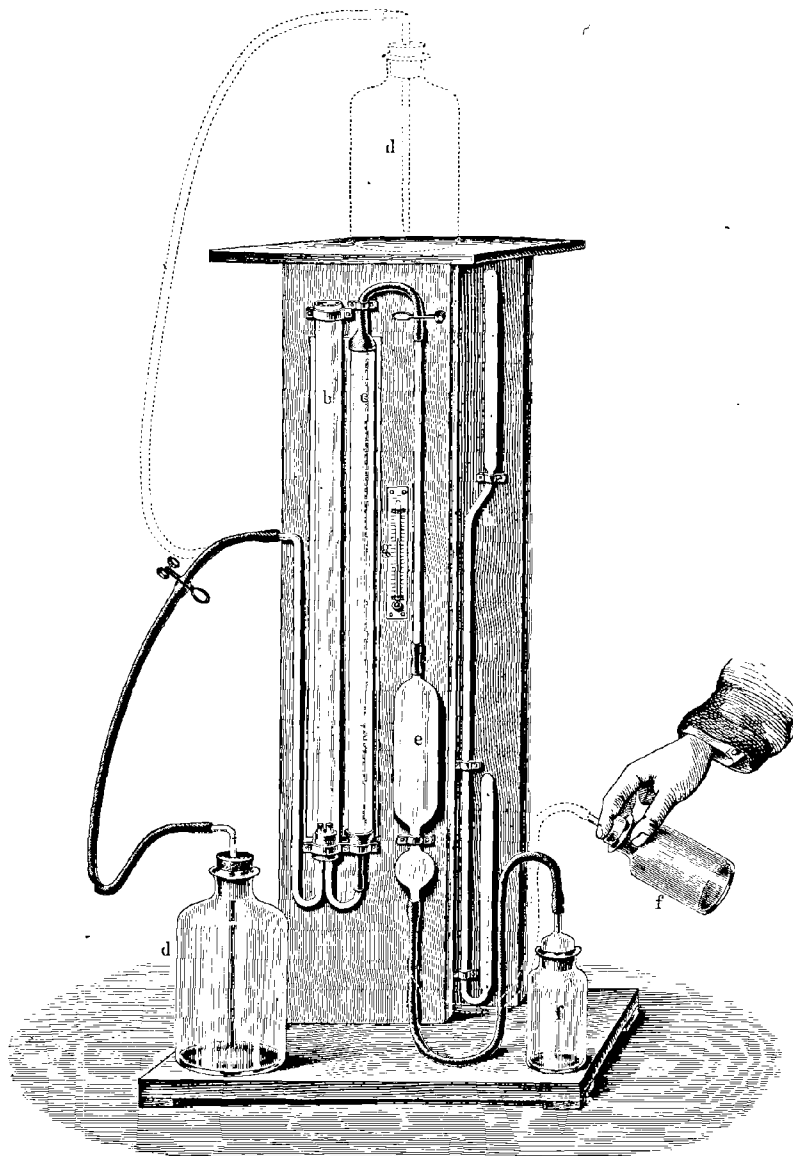


Fig. 156. Appareil de Scheibler-Finkener.

et il est fermé par un bouchon de verre ou de caoutchouc percé d'un trou, et à l'aide d'un tube en caoutchouc épais, de 25 cm. environ de longueur, il est

mis en communication avec le réservoir à air *e*. Un thermomètre *g* et un baromètre à siphon *h* sont également fixés au support A. Le tube qui unit le mesureur et le réservoir à air peut, à l'aide d'un court ajutage *i* et d'un tube en caoutchouc avec pince, être mis en communication avec l'air; il en est de même pour le tube qui fait communiquer *b* avec le flacon *d*.

Manœuvre de l'appareil. — L'appareil étant fermé, on place le flacon à eau sur la tablette supérieure du support, on ouvre les deux robinets à pince et on laisse monter l'eau au-dessus du zéro du tube mesureur, puis on descend le flacon à eau et on laisse s'écouler une colonne d'eau de 20 à 30 cm. environ; de cette façon, l'air est raréfié dans le tube mesureur et s'il y a des fuites on s'en aperçoit à l'abaissement continu du liquide, tandis que dans le cas contraire la différence de niveau se maintient. Pour faire une expérience, on dessèche bien le vase à décomposition, puis on y verse 1 C.C. de solution de sel marin concentrée, on ferme l'appareil et on l'abandonne à lui-même pendant environ 15 minutes; on procède ainsi afin que l'air du vase à décomposition se sature de vapeur d'eau. Maintenant on pèse la substance dans un petit creuset de porcelaine, après l'avoir bien desséchée et réduite en poudre fine; on prend environ 0,8 à 0,9 gr. de carbonate de calcium pur, 1,1 gr. de ciment, et en général une quantité suffisante pour qu'il se dégage environ 200 C.C. de gaz. A l'aide d'une pipette, on fait ensuite tomber au fond du flacon à décomposition 15 C.C. d'acide chlorhydrique à 1,12 de densité (l'acide brut doit généralement être étendu avec la moitié de son poids d'eau); à l'aide d'une pince à creuset on introduit avec précaution dans le vase le creuset de porcelaine avec la substance et l'on bouche hermétiquement le flacon (il est convenable de presser un peu le bouchon). La différence de niveau produite par la compression s'efface au bout de 2 minutes, si l'on ouvre le robinet supérieur. Maintenant on laisse couler environ 25 C. C. d'eau et, tenant dans la main le robinet placé sur le tube du flacon à eau, on incline le vase à décomposition de façon que l'acide puisse se mettre en contact avec la substance; en agitant le vase, on favorise la réaction et on laisse écouler de l'eau au fur et à mesure que le gaz se dégage. Avec un peu d'exercice, on pourra obtenir que l'eau s'écoule des deux tubes sans qu'il se produise une grande différence de niveau. On saisit le vase à décomposition par le col à l'aide du pouce et des doigts indicateur et médium, afin d'éviter l'échauffement. On agite tant que le volume du gaz augmente, puis, au bout de 5 minutes, on rétablit exactement le niveau et on fait la lecture. On constate la température et la hauteur barométrique, et il suffit alors, pour avoir le poids du carbonate de calcium, de multiplier par les centimètres cubes trouvés le nombre qui dans la table correspond à ces indications¹. Pour avoir des résultats exacts il est avant tout nécessaire que la température de la salle dans laquelle on opère demeure invariable pendant toute la durée de l'expérience; en outre, l'appareil doit être préservé de l'action des rayons solaires directs et du rayonnement des fourneaux.

Nous devons aussi mentionner que dans la pratique on emploie quelquefois pour le dosage de l'acide carbonique (et par suite du carbonate de calcium) des appareils tout à fait primitifs. Ainsi on

¹ Les tables de Scheibler, de Dietrich, de Michaelis, sont livrées avec les appareils.

se sert d'un flacon sur lequel est adapté un entonnoir; on pèse d'abord dans ce flacon 10 gr. de la substance, puis dans un autre vase une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour la décomposition; une fois la décomposition effectuée (en faisant tomber goutte à goutte l'acide dans le flacon), opération pendant laquelle de l'acide chlorhydrique peut se volatiliser et être projeté, on rétablit l'équilibre en ajoutant des poids dans le plateau qui porte le flacon (les poids ajoutés représentent l'acide carbonique dégagé, et le liquide évaporé). — A la place de cet appareil, qui pèse au moins 1000 gr., il vaut mieux se servir d'un dispositif analogue du poids de 150 gr. environ; dans le vase à décomposition on verse à l'aide d'une pipette 25 C. C. d'acide chlorhydrique à 1,12 de densité, puis on y introduit un petit creuset en porcelaine avec 2 gr. de la substance pesée et réduite en poudre fine. Le vase à décomposition est fermé à l'aide d'un bouchon en caoutchouc léger, percé d'un trou dans lequel est fixé un tube large rempli de coton (afin de retenir la solution saline entraînée mécaniquement ou évaporée). — Ces deux appareils sont défectueux, parce que la perte qu'ils éprouvent est beaucoup trop faible et pas du tout constante, ce qui tient à ce que, après le dégagement, le vase d'abord rempli par l'air l'est maintenant plus ou moins d'acide carbonique (suivant la température, la pression et la capacité) et en outre à ce que la solution saline retient en dissolution une quantité inconnue d'acide carbonique.

3. *Argile* (silicates). — Pour cette détermination on prescrit encore fréquemment, notamment pour l'essai de l'hydraulicité, de décomposer la matière avec de l'acide azotique ou chlorhydrique étendu, de filtrer pour séparer le résidu insoluble, de laver, de peser après chauffage au rouge et de considérer ce résidu comme la substance hydraulique; un pareil procédé doit cependant être rejeté, parce que l'on ne tient pas du tout compte des quantités souvent considérables d'aluminium, de fer, de manganèse et d'acide silicique, qui entrent en dissolution; on doit cependant considérer ces corps comme exerçant une grande influence sur l'hydraulicité de la matière.

Pour les usages techniques, on procède de la manière suivante: dans une capsule en porcelaine on arrose avec 20 C. C. environ d'eau distillée 2 gr. de la substance desséchée à 110 ou 120° et réduite en poudre fine; puis on ajoute, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus d'acide carbonique, de l'acide chlorhydrique étendu (contenant environ 10 p. 100 HCl), que l'on a mélangé avec $\frac{1}{10}$ de son volume d'acide azotique également étendu. Si, lorsqu'on ajoute de nouvel acide, la masse ne fait plus effervescence, on chauffe à l'ébullition et l'on fait bouillir pendant une minute environ; pendant tout le temps que dure l'opération on maintient la capsule couverte avec un verre de montre. On laisse refroidir un peu, on lave le verre de montre et ensuite on ajoute, en agitant avec soin, de l'hydroxyde d'ammonium, jusqu'à ce que (avec un léger excès du précipitant) le précipité formé se dépose rapidement dans le liquide clair. On peut du reste facilement reconnaître qu'on est arrivé à ce point à un changement de coloration très net, ainsi qu'à la persistance d'une odeur ammoniacale bien évidente, lorsqu'on a renouvelé en soufflant la couche d'air en contact avec le liquide, enfin à ce que le papier de tournesol rouge est bleui par le liquide. On lave complètement aussi rapidement que possible le précipité séparé par filtration et on l'incinère avec le filtre, ou bien, si son poids s'élève à au moins 2 décigrammes, on ne le lave que cinq à six fois (ce qui est suffisant pour la plupart des essais techniques), on le dessèche dans le filtre entre des feuilles de papier buvard, de façon que grâce à sa plasticité et à sa cohérence on puisse le détacher complètement du filtre, en former une balle et l'introduire dans le creuset. La calcination peut alors être effectuée en quelques minutes (à la fin au contact de l'air).

Acide silicique, aluminium (alumine), oxydes de fer et de manganèse. — Si la composition élémentaire de la substance argileuse contenue dans le calcaire doit être déterminée, il faut désagréger complètement celui-ci par cuisson ou par calcination dans un creuset en platine sur une lampe à soufflet. Lorsqu'on a affaire à des marnes très riches en argile, il est nécessaire, pour que la désagrégation soit complète, de mêler intimement à la substance pulvérisée et pesée une quantité de carbonate de calcium pur en poudre fine suffisante pour que la teneur en chaux soit trois ou quatre fois plus grande que celle de l'argile.

a. Acide silicique. — On humecte avec de l'eau la substance calcinée, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu et on chauffe à l'ébullition; tout doit se dissoudre, à l'exception de l'acide silicique qui a pu se séparer en flocons et doit paraître blanc. On évapore au bain-marie à siccité complète, on chauffe encore au bain d'air pendant une heure à 110 ou 115°, afin de rendre l'acide silicique insoluble dans l'acide chlorhydrique bouillant, avec lequel on reprend la masse saline desséchée; on laisse digérer, on décante le liquide clair, on filtre et on fait digérer l'acide silicique à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique, en renouvelant celui-ci à chaque fois, on le porte sur le filtre, on lave complètement, on calcine et on pèse l'anhydride silicique.

b. Aluminium et oxyde de fer. — On étend à un litre le liquide filtré provenant de la séparation de l'acide silicique, et on en prend une partie pour le dosage de l'aluminium et du fer (précipitation par l'hydroxyde d'ammonium) et une autre partie pour celui du fer [par titrage avec le protochlorure d'étain ou avec le caméléon (en solution sulfurique)]; voyez pages 180 et 184. La teneur en aluminium est trouvée par différence; si l'on veut la déterminer directement, on fond les hydroxydes avec de l'hydroxyde de potassium dans un creuset d'argent, on reprend par l'eau, on dissout par l'acide chlorhydrique le résidu d'oxyde de fer contenant de la potasse, on précipite par l'hydroxyde d'ammonium, etc. On acidifie par l'acide chlorhydrique la solution alcaline d'alumine, on précipite celle-ci par l'hydroxyde d'ammonium, etc.

c. Manganèse. — La portion du liquide filtré provenant de la séparation de l'acide silicique, dans laquelle il s'agit de doser l'aluminium, le fer et le manganèse, est neutralisée à froid par le carbonate de sodium (s'il se forme un précipité, il doit se redissoudre par agitation et le liquide doit prendre une couleur foncée) et après addition d'acétate de sodium (en dissolution), on chauffe à l'ébullition; on laisse bouillir pendant quelques instants, on laisse déposer et on filtre le liquide aussi chaud que possible. Le fer et l'alumine sont précipités sous forme d'acétates basiques, tout le manganèse reste en dissolution; on lave plusieurs fois à l'eau bouillante, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique bouillant et ensuite on précipite, comme on sait, par l'hydroxyde d'ammonium les hydroxydes d'aluminium et de fer. On chauffe pendant longtemps le liquide filtré avec de l'eau de chlore ou de brome, le manganèse se sépare en flocons sous forme de peroxyde et il est complètement précipité lorsque le liquide, après une longue ébullition, dégage encore l'odeur de l'agent oxydant ou est coloré en rougeâtre par un peu d'acide permanganique; en faisant bouillir après addition d'un peu d'alcool, on réduit l'acide permanganique en oxyde. Il faut laver avec beaucoup de soin le peroxyde de manganèse, parce qu'il retient

opiniâtrément de la soude, on le calcine au contact de l'air et on le pèse sous forme d'oxyde salin de manganèse (100 Mn^2O^3 correspondent à 95,013 MnO, ou à 103,943 Mn^2O^3). On n'arrive à des résultats exacts qu'en dissolvant le bioxyde de manganèse dans l'acide chlorhydrique, précipitant le manganèse par l'hydrosulfure d'ammonium et le pesant à l'état de MnS^2 .

4. *Chaux.* — On précipite par l'oxalate d'ammonium le liquide filtré provenant de la séparation de l'alumine et du fer ou, si l'on a effectué la séparation du manganèse, les liquides filtrés réunis fournis par la précipitation avec l'hydroxyde d'ammonium et par la séparation du manganèse, on calcine sur une lampe à soufflet l'oxalate de calcium lavé et on pèse la chaux restée comme résidu. Si l'on n'a pas de lampe à soufflet à sa disposition, on transforme l'oxalate de calcium en carbonate ou en sulfate, en procédant avec toutes les précautions nécessaires, et l'on pèse le carbonate ou le sulfate de calcium ¹.

Lorsqu'on a affaire à des matières calcaires ne contenant pas de magnésie, on peut aussi déterminer la teneur en chaux : *a.* d'après la quantité d'acide carbonique trouvée, comme il a été dit précédemment ; 44 parties CO^2 (en poids) correspondent à 100 parties $CO.0^2Ca$; *b.* en titrant avec de l'acide azotique normal ou avec un acide d'une concentration telle, que 1 C. C. corresponde à 0,01 $CO.0^2Ca$. Cependant ce dernier procédé ne donne de bons résultats que lorsqu'il s'agit de chaux très pures, exemptes d'argile. 1 gr. de la substance réduite en poudre fine et desséchée est décomposé d'abord à froid et ensuite à l'ébullition avec un excès de l'acide titré, puis l'excès d'acide est titré avec de l'hydroxyde de sodium jusqu'à bleuissement de la teinture de tournesol.

5. *Magnésie.* — Aux chaux très dolomitiques il faut, après la décomposition par l'acide chlorhydrique, avant la précipitation par l'hydroxyde d'ammonium, ajouter une quantité suffisante de chlorure d'ammonium, parce que, sans cela, de la magnésie passe facilement dans le précipité produit par l'ammoniaque ; ou bien on redissout ce précipité, surtout s'il offre une couleur claire, dans une grande quantité d'acide chlorhydrique et on précipite de nouveau par l'hydroxyde d'ammonium. Dans le liquide séparé par filtration de l'oxalate de calcium (d'après la marche indiquée précédemment), on ajoute, après l'avoir mélangé avec environ 1/3 de son volume d'ammoniaque liquide, du phosphate de sodium, qui précipite la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On filtre au bout de 12 heures environ, on lave avec de l'hydroxyde d'ammonium à 5 pour 100 (ammoniaque liquide à 0,96 de densité étendue avec trois fois son volume d'eau et 1/20 de volume d'alcool), on dessèche, on calcine et on pèse. 100 gr. de pyrophosphate de magnésium correspondent à 56,05 de magnésie ².

6. *Alcalis.* — Il est convenable d'effectuer le dosage des alcalis avec un échantillon particulier dans lequel l'acide silicique, l'alumine, le fer et la chaux ont été séparés, comme il a été dit précédemment, et la magnésie avec la solution de *Schaffgotsch* ³.

7. *Soufre.* — Lorsqu'il s'agit de déterminer le soufre (pyrite) ou l'acide sul-

¹ Voyez FRÉSENIUS, *Analyse quantitative*, 4^e édit. française, p. 98.

² *Ibid.*, p. 202.

³ *Ibid.*, p. 466.

furique (gypse), on traite une nouvelle portion de la substance desséchée à 100 ou 120° : *a.* pour la détermination de la *teneur totale en soufre*, par l'acide azotique fumant ou l'acide azotique et le chlorate de potassium, dans un ballon de verre; *b.* pour la détermination de l'*acide sulfurique*, par l'acide chlorhydrique étendu dans une capsule en porcelaine. Les solutions *a* et *b* sont ensuite évaporées à sec, l'acide silicique est séparé, puis l'acide sulfurique est précipité dans la dissolution par le chlorure de baryum. La différence entre *a* et *b* donne la teneur en soufre.

8. *Acide phosphorique.* — On décompose la substance par l'acide azotique, on sépare l'acide silicique et on dose l'acide phosphorique à l'aide de la solution molybdique¹, ou bien avec l'hydroxyde d'ammonium (après addition d'un peu de perchlorure de fer, si la solution ne contient pas de fer) on précipite tout l'acide phosphorique sous forme de phosphate de fer basique (et de phosphate d'aluminium), on dissout le précipité dans de l'acide chlorhydrique étendu bouillant, on ajoute un excès de tartrate d'ammonium, puis $\frac{1}{3}$ de volume d'ammoniaque liquide (ces réactifs ne doivent pas troubler la dissolution; en présence de manganèse, il faudrait, comme on l'a dit précédemment, produire le précipité de fer au moyen de l'acétate de sodium et le traiter par l'acide chlorhydrique bouillant) et avec la solution de magnésie on précipite l'acide phosphorique sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien, que l'on pèse, comme il a été déjà dit, sous forme de pyrophosphate de magnésium (100 de pyrophosphate de magnésium correspondent à 65,96 d'acide phosphorique).

9. *Sable.* — S'il s'agit de déterminer la quantité du sable (quartz, silice) qui accompagne la substance argileuse dans le calcaire, on décompose par l'acide chlorhydrique brut une grande quantité de la substance, environ 50 grammes, puis on fait bouillir pendant une demi-heure et l'on soumet le résidu à la lévigation. Si l'on ne désire connaître que la quantité du sable qui dépasse une certaine grosseur de grain, on opère la lévigation sur un tamis approprié, on rassemble la quantité restée sur ce dernier, on la dessèche, on la calcine et on la pèse; mais si au contraire on veut déterminer le sable très fin, le sable fin et le sable grossier, on effectue la lévigation avec l'appareil de Schöne, en procédant comme il est dit dans le Chapitre XXI, Poteries².

[Si l'on veut déterminer la *nature de la chaux* que peut fournir un calcaire, il suffit d'en traiter un poids déterminé (5 à 4 gr.) par l'acide azotique étendu, de recueillir le résidu sur un filtre et de le peser après l'avoir lavé, desséché et calciné. Lorsque, d'après le poids de ce résidu et l'aspect qu'il présente à la loupe, on reconnaît que le calcaire ne renferme pas au moins 8 pour 100 de sable fin ou d'argile, on est certain qu'il ne peut pas donner directement de la chaux hydraulique ou du ciment; il reste alors à reconnaître s'il fournira par la cuisson de la chaux grasse ou de la chaux maigre. C'est ce qu'on peut faire de deux manières, par analyse ou par essai direct.

Dans le premier cas, on évapore à sec la solution azotique, on chauffe le

¹ Voyez FRÉSENUS, *Analyse quantitative*, 4^e édit. française, p. 340.

² Voyez aussi BOLLEY, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^me édit. française, p. 513, et FRÉSENUS, *loc. cit.*, page 902.

résidu jusqu'à 180° environ, puis on le traite à 100° par une solution saturée d'azotate d'ammonium. L'oxyde de fer reste et on le pèse; dans la solution ammoniacale on dose ensuite la chaux et la magnésie. Si l'oxyde de fer et la magnésie se trouvent en faible proportion, on est certain que le calcaire donnera de la chaux grasse; mais si cette proportion est assez forte, il est indispensable, pour se faire une opinion, de comparer les résultats obtenus à ceux que donnent divers calcaires à chaux plus ou moins maigres, dont les qualités sont connues. L'analyse peut alors être remplacée avec avantage par un essai direct, qui consiste à chauffer au rouge vif, pendant une heure environ, plusieurs morceaux de calcaire dans un grand creuset en argile, et à les laisser ensuite refroidir à l'abri de l'air. A la manière dont le produit se comporte avec l'eau, au foisonnement, à la chaleur dégagée, etc., il est facile de reconnaître la nature de la chaux obtenue. — Lorsque le résidu du traitement par l'acide azotique est supérieur à 8 p. 100, le calcaire peut être susceptible de fournir de la chaux hydraulique, et il convient alors d'en faire l'analyse en procédant comme il a été dit précédemment (p. 572).]

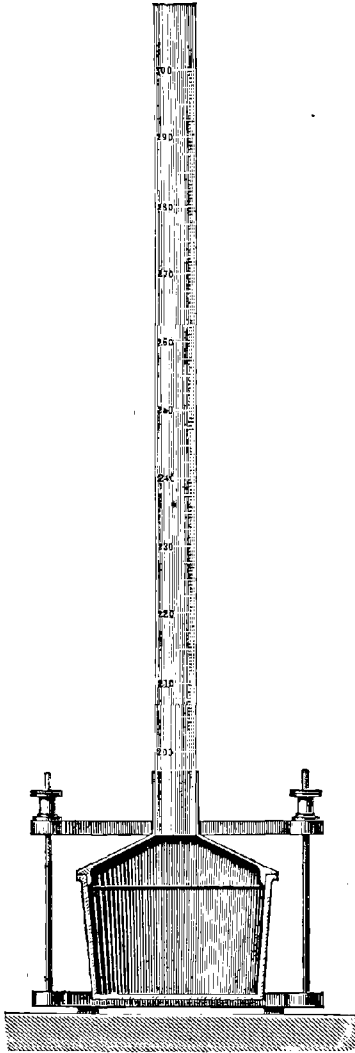


Fig. 157. Volumètre à mortier.

au contact de l'eau ou plus elle *foisonne*, c'est-à-dire plus est grande la quantité de pâte qu'elle donne lorsqu'on l'éteint, plus elle a de valeur.

Pour déterminer l'augmentation de volume qu'éprouve la chaux lorsqu'on l'éteint, on peut se servir du *volumètre à mortier* construit par *Miehaëlis*

la chaux grasse; mais si cette proportion est assez forte, il est indispensable, pour se faire une opinion, de comparer les résultats obtenus à ceux que donnent divers calcaires à chaux plus ou moins maigres, dont les qualités sont connues. L'analyse peut alors être remplacée avec avantage par un essai direct, qui consiste à chauffer au rouge vif, pendant une heure environ, plusieurs morceaux de calcaire dans un grand creuset en argile, et à les laisser ensuite refroidir à l'abri de l'air. A la manière dont le produit se comporte avec l'eau, au foisonnement, à la chaleur dégagée, etc., il est facile de reconnaître la nature de la chaux obtenue. — Lorsque le résidu du traitement par l'acide azotique est supérieur à 8 p. 100, le calcaire peut être susceptible de fournir de la chaux hydraulique, et il convient alors d'en faire l'analyse en procédant comme il a été dit précédemment (p. 572).]

Fabrication et produit.

Chaux. — Il faut que la *chaux grasse* soit complètement cuite et qu'elle renferme aussi peu que possible de cendre, de soufre, etc. Si la chaux est bien cuite, elle se ramollit au feu, de façon à se laisser facilement traverser par une tige de fer; elle se refroidit très rapidement et est légère; on reconnaît les morceaux incomplètement cuits à leur poids plus grand et à ce qu'ils se fendillent dès qu'ils se refroidissent.

Une bonne chaux grasse, arrosée avec trois ou quatre fois son poids d'eau, doit s'échauffer fortement et se gonfler en donnant une bouillie plus ou moins pâteuse, douce au toucher; plus est grande l'augmentation de volume que la chaux éprouve

(fig. 157). Avec de la ligroïne on détermine d'abord dans cet appareil le volume de 50 ou 100 grammes de chaux cuite; on éteint ensuite 50 grammes de chaux avec 200 ou 300 C. C. d'eau dans la boîte recouverte avec un verre de montre et placée sur un bain-marie, et on la maintient sur ce dernier jusqu'à ce que la bouillie, remuée de temps en temps en secouant la boîte, se fendille par suite du retrait. On laisse refroidir, on monte l'appareil et à l'aide des pipettes jaugées (de 100 et 50 C. C.) qui accompagnent celui-ci, on remplit avec de l'eau jusque dans le tube gradué. On obtient alors par une simple lecture, en tenant compte de la capacité de la boîte (200 C. C. jusqu'à la marque inférieure du tube gradué), le volume de la pâte de chaux formée.

L'essai relatif au temps pendant lequel la chaux cuite peut se conserver à l'air sans altération offre de l'importance pour le commerce. En général, la chaux se conserve d'autant plus longtemps en morceaux entiers sans tomber en poussière, sans se déliter, qu'elle est plus pure, plus dense et mieux cuite. (Voyez aussi *Matière première et Ciment de Portland.*)

Chaux hydraulique ordinaire (avec une teneur en silicates s'élevant jusqu'à 50 pour 100). — Pour produire cette chaux, il faut pousser la cuisson jusqu'à expulsion complète de l'acide carbonique et seulement faire attention à ce que le produit ne soit pas scorifié par une chaleur immodérée. Jusqu'à une certaine teneur en silicates (environ 18 pour 100), ces chaux, humectées convenablement et mises en tas après la cuisson, peuvent s'éteindre en se résolvant en poussière et être employées sous cette forme; lorsque la teneur en silicates est plus élevée, on les réduit en poudre à l'aide de meules, comme toutes les chaux hydrauliques et le ciment de Portland, et on ne les mélange avec de l'eau qu'au moment de s'en servir. (Voyez aussi *Matière première et Ciment de Portland.*)

[Pour essayer le *degré d'hydraulicité* d'une chaux, on en éteint une certaine quantité avec très peu d'eau, on la pétrit de manière à lui donner la consistance d'une pâte forte, et quand le mélange est refroidi, on en fait une boule de 5 centimètres environ de diamètre, que l'on projette dans un verre à pied et que l'on tasse en frappant le fond du verre dans la main, jusqu'à ce que la surface supérieure de la pâte soit devenue sensiblement plane; on la recouvre ensuite d'eau pure s'élevant au tiers de la profondeur du vase. Si la chaux est moyennement hydraulique, elle doit faire prise au plus tard 8 ou 10 jours après son immersion et être assez dure pour supporter, sans dépression sensible, une aiguille limée carrément à son extrémité et chargée de 500 gr. par millimètre carré. Si la chaux est éminemment hydraulique, la prise doit avoir lieu du deuxième au sixième jour. En général, la qualité d'une chaux hydraulique est en raison du temps qu'elle met à faire prise. Mais comme ce temps dépend du degré de consistance qu'avait la pâte au moment de l'immersion, il est convenable, dans les expériences comparatives, de partir toujours de la même consistance, qu'on peut déterminer par l'égalité des dépressions que produit une bille tombant sur la matière d'une hauteur constante.

Dans les chantiers, on emploie pour cet essai l'*aiguille de Vicat*. Cet appareil se compose d'un châssis en bois fixé sur une planchette horizontale, sur laquelle on place le vase contenant l'échantillon à essayer. Au milieu du châssis et au-dessus du vase se trouve disposée une tige qui passe dans deux coulisseaux fixés

sur les traversés; cette tige, qui se termine inférieurement par une aiguille, est engagée dans un cylindre dont le poids est en rapport avec la surface inférieure de l'aiguille et est soutenue, à l'autre extrémité, par une ficelle passant sur deux poulies de renvoi et pouvant se fixer sur un des côtés du châssis. Pour faire un essai, on détache cette ficelle et on la laisse glisser lentement, de manière à amener sans choc l'aiguille en contact avec la face supérieure de la chaux contenue dans le vase. — On peut aussi se servir de cet appareil pour l'essai des ciments, des mortiers et des bétons, dont on détermine la résistance comparée en laissant tomber l'aiguille d'une hauteur déterminée et comparant les enfoncements produits dans les différents échantillons.]

Chaux fortement hydrauliques (ciments romains) (avec 40 à 50 pour 100 de silicates). — Pour la cuisson de ces chaux il est essentiel de ne pas dépasser une certaine température : une cuisson trop forte est extrêmement nuisible. Elles cuisent avec une très grande facilité, c'est-à-dire à une très basse température. La masse cuite doit pouvoir être rayée facilement avec l'ongle.

Ciment de Portland (avec 30 à 36 pour 100 de silicates). — La fabrication du ciment de Portland artificiel exige un contrôle journalier de la composition des matières (argile et calcaire) qui doivent entrer dans le mélange. On emploie dans ce but les méthodes qui ont été indiquées pour la détermination de la teneur en silicates (p. 572 et suivantes) ou celles qui servent pour le dosage de la chaux (de l'acide carbonique). — Si pour la préparation du ciment de Portland on emploie de la chaux dolomitique (ce qui n'est pas à recommander), il faut, pour arriver à un mélange convenable des matières, toujours déterminer aussi bien la teneur en silicates que celle en chaux (d'après les pages 572 et 574), parce que la proportion de ces deux facteurs offre seule de l'importance, la magnésie devant être considérée comme un élément inerte.

L'essai du produit se borne généralement à la détermination de la teneur totale en silicates; si l'on veut effectuer une analyse complète, on dissout dans l'acide chlorhydrique étendu environ 2 gr. de la substance en poudre fine (fraîchement cuite, à moins qu'on ne désire déterminer les éléments atmosphériques qu'elle a pu absorber), et l'on procède ensuite comme il a été indiqué à propos de l'analyse des chaux argileuses.

Alcalis. — La magnésie est séparée à l'aide de la solution de *Schaffgotsch*, après quoi on pèse d'abord les alcalis sous forme de sulfates et on procède ensuite d'après *Frésenius*¹.

Acide sulfurique et soufre total. — On opère comme il a été indiqué page 574 (pour ces déterminations, la substance n'a pas besoin d'être préalablement calcinée).

[Voici, d'après *Rivot*, la marche à suivre pour l'analyse complète des ciments (et des chaux hydrauliques). Les corps qu'on a généralement à doser sont : 1° l'eau absorbée; 2° le carbonate de calcium non décomposé ou qui a pu se reformer à l'air; 3° la chaux à l'état caustique et la magnésie libre; 4° la silice, l'alumine, la magnésie et la chaux qui, par leurs combinaisons susceptibles de s'hydrater, constituent la partie réellement hydraulique du ciment; 5° l'oxyde de

¹ *Analyse quantitative*, 4^e édit. française, p. 466.

fer, le *sable grossier*, quelquefois même l'*argile*, qui doivent être considérés comme substances inertes ; 6° le *sulfate de calcium*.

La perte de poids de l'échantillon, après calcination au rouge vif, donne l'eau et l'acide carbonique ; en opérant sur un autre échantillon, on dose ce dernier acide. On a alors l'eau en retranchant l'acide carbonique de la perte trouvée par calcination, et avec l'acide carbonique, on calcule le *carbonate de calcium*. On introduit ensuite 4 à 5 gr. du ciment en poudre très fine dans un grand ballon à peu près rempli d'eau distillée récemment bouillie, que l'on bouche avec soin. On laisse le tout en contact pendant trois ou quatre jours, en agitant fréquemment, afin d'éviter la prise du ciment. L'eau dissout la chaux libre et le sulfate de calcium ; mais elle enlève aussi un peu de chaux à l'aluminate, ce qui constitue une cause d'incertitude au point de vue de l'appréciation des qualités du ciment essayé. On peut cependant éviter cette décomposition partielle de l'aluminate en employant moins d'eau et en ne la laissant agir que pendant deux jours. Il est vrai qu'on est alors exposé à ne dissoudre qu'une partie du sulfate de calcium, mais cela a moins d'inconvénient. On divise en deux parties la solution obtenue ; dans l'une on dose la *chaux* et dans l'autre l'acide sulfurique, qui fait connaître le *sulfate de calcium*. Lorsque la proportion de ce dernier est peu considérable, on utilise le résidu du traitement par l'eau pour les opérations suivantes ; dans le cas contraire, on opère sur un nouvel échantillon de matière. La marche à suivre étant la même dans les deux cas, nous supposons que c'est le second qui se présente. On traite par l'acide azotique 5 ou 4 gr. du ciment, on évapore à siccité, on redissout le résidu dans le même acide, et dans la solution ainsi obtenue, on dose l'*oxyde de fer*, l'*alumine*, la *chaux* et la *magnésie*. Le résidu insoluble dans l'acide azotique renferme la silice des silicates formés pendant la cuisson, le sable resté inerte et quelquefois de l'argile sur laquelle la chaux n'a pas encore exercé d'action. On détermine le poids de ce résidu et on le traite par une solution faible de potasse, qui ne dissout que la silice ; en pesant de nouveau, on a le poids du *sable* et de l'*argile*, d'où l'on déduit par différence le poids de la *silice*. Si l'argile est en quantité appréciable, il en résulterait une incertitude fâcheuse relativement à la silice et à l'alumine précédemment dosées ; mais ce cas se présente rarement, et le plus ordinairement, le résidu insoluble dans la potasse se compose exclusivement de sable quartzeux ou ne contient que des quantités minimales d'argile qui peuvent être négligées.

L'interprétation des résultats présente des difficultés sérieuses pour les ciments qui renferment une notable proportion de magnésie, car cette base étant à peu près insoluble dans l'eau, il est impossible de distinguer la partie qui est à l'état libre de celle qui se trouve combinée avec la silice et l'alumine. Mais, comme on doit éviter dans la préparation des ciments l'emploi des calcaires magnésiens, cette distinction n'offre aucun intérêt pratique et, pour cette raison, nous supposons que le ciment essayé ne contient pas de magnésie.

Le poids total de la chaux étant connu, ainsi que la proportion des acides sulfurique et carbonique, il est facile de calculer les fractions qui se trouvent à l'état de sulfate et de carbonate, de même que celle qui est l'état libre ; le reste de la chaux est celle qui se trouve combinée avec la silice et l'alumine. La composition de l'aluminate peut être obtenue avec une certaine approximation en

comparant les quantités différentes de chaux qui se dissolvent dans l'eau, lorsqu'on opère successivement avec un excès de liquide étendu et avec une quantité aussi faible que possible, ces deux quantités devant être diminuées du poids de la chaux dissoute à l'état de sulfate. En général, on arrive de cette façon à obtenir la composition du silicate et de l'aluminate de calcium, tels qu'ils sont modifiés par l'eau au moment de la prise du ciment; au point de vue pratique, cette composition présente d'ailleurs plus d'intérêt que celle des mêmes composés immédiatement après la cuisson (*κναιη*).

Propriétés physiques des ciments. — [Les ciments bien préparés sont d'un gris plus ou moins foncé, légèrement verdâtre, en poudre aussi fine que possible. On doit rejeter tout ciment laissant une quantité appréciable de résidu sur un tamis en toile métallique n° 2, de 185 largeurs de maille au moins au décimètre. La densité d'un ciment est un des indices les plus sûrs de sa bonne qualité; on ne doit jamais acheter ce produit qu'au poids. Le mètre cube, ras et non tassé, pèse de 1400 à 1600 kilogr., pour des ciments de très bonne qualité destinés aux travaux de sujétion, et 1300 à 1400 kilogr. pour les travaux ordinaires. On doit refuser tout ciment pesant moins de 1200 kilogr. Une grande ténuité et une grande pesanteur spécifique ne suffisent pas à elles seules pour garantir que le produit possède toutes les propriétés d'un bon ciment. Il faut faire un essai direct en déterminant la *durée du durcissement* d'un mortier préparé avec le ciment et le *degré de dureté* que celui-ci acquiert; ces déterminations sont même d'une utilité beaucoup plus immédiate que l'analyse chimique, et on doit d'autant plus les recommander, que celle-ci, même si elle a été faite très complètement sur chaque élément de la substance, peut néanmoins donner lieu à des erreurs.

Un mélange naturel ou artificiel de matières argileuses et calcaires peut avoir la composition voulue et fournir par calcination un bon ciment ou une bonne chaux hydraulique. Mais, si après la calcination on l'avait abandonné pendant longtemps au contact de l'air, l'humidité et l'acide carbonique peuvent lui avoir fait éprouver des modifications et même l'avoir rendu impropre aux usages pour lesquels il était destiné. S'il n'a absorbé que de l'acide carbonique, il peut encore être utilisé, après avoir été soumis à une nouvelle calcination, laquelle a pour résultat de chasser l'acide carbonique. Mais l'eau a une autre influence fâcheuse, qu'il n'est pas possible de neutraliser aussi facilement : sa présence dans le ciment donne lieu à un résultat exactement semblable à celui qui se produit lorsqu'on emploie cette matière dans les constructions sous l'eau. La substance siliceuse et la chaux forment, par l'intermédiaire de ce liquide, un silicate hydraté, et, même si la combinaison n'est qu'incomplète, ce phénomène peut cependant s'opposer à ce que la masse durcisse lorsqu'on la mélange avec de l'eau.

Les expériences nécessaires pour déterminer quel degré de dureté peuvent acquérir les ciments s'exécutent, d'après *Pasley*¹, de la manière suivante :

1° On mélange le ciment (en poudre très fine) avec la quantité d'eau qui est exactement nécessaire pour que l'on puisse lui donner la forme d'une boule, et l'on fait 4 ou 5 petites balles d'essai, dont le diamètre ne doit pas dépasser

¹ BOLLEY, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^{me} édit. française, p. 281.

3 centimètres. Elles s'échauffent pendant qu'elles absorbent l'eau (elles ne doivent pas atteindre la température de l'eau bouillante), et, lorsqu'elles sont refroidies, ce qui, pour un bon ciment qui n'absorbe pas l'eau trop rapidement, aura lieu au bout d'une demi-heure, on les met dans un vase avec de l'eau. Si, maintenant qu'elles sont plongées dans ce liquide, elles deviennent de plus en plus dures, et si, dans l'espace d'un ou même de deux jours elles ont acquis une dureté très grande à l'intérieur et à l'extérieur, cela indique que le ciment est de bonne qualité; la même chose doit avoir lieu pour celles qui n'ont pas été exposées sous l'eau. Si au contraire les balles ne sont pas devenues très dures dans toute leur épaisseur, c'est que le ciment est mauvais, et il ne doit pas être employé ;

2° Si les balles ne durcissent pas au contact de l'eau, il faut en chercher la cause : le ciment peut être altéré, ou bien il est réellement de mauvaise qualité, ou bien encore il est falsifié. Dans ce but, on introduit dans un creuset ordinaire les balles en question, et lorsqu'elles sont sèches, on les chauffe au rouge dans un feu de charbon, jusqu'à ce qu'elles ne fassent plus effervescence avec un acide. On réduit en poudre très fine les balles ainsi calcinées, en les broyant dans un mortier, et, avec de l'eau, on leur donne la forme qu'elles avaient auparavant. Si alors elles se comportent en présence de l'air et au contact de l'eau comme en 1, cela indique que le ciment était primitivement bon, mais qu'il s'est altéré sous l'influence de l'air humide. Si au contraire le ciment soumis à cette nouvelle calcination n'est pas meilleur, cela prouve que la matière première qui a servi à le fabriquer était mauvaise, ou que les proportions dans lesquelles les éléments constituants doivent être mélangés n'ont pas été observées; enfin, cette imperfection peut encore indiquer que le ciment, étant de bonne qualité, il a été falsifié avec de la terre ou d'autres matières de peu de valeur.

Comme les expériences précédentes ne donnent pas sur la *dureté* des ciments des résultats *mesurables*, et que la dureté n'est pas toujours proportionnelle à la *résistance*, il faut aussi expérimenter cette dernière propriété d'après l'un des procédés suivants :

1° On fait au moins trois mélanges de quantités pesées de ciment et de sable fin¹, dans lesquels les proportions de ces deux substances sont différentes : 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 et 1 : 4; on les divise en morceaux auxquels on donne la forme de grosses briques, et que l'on met dans l'eau pendant quatre ou cinq jours. Au bout de ce temps, on les retire de l'eau pour les placer sur deux tringles de fer horizontales et parallèles; la distance qui existe entre ces dernières doit être la même pour toutes les expériences; sur le milieu de la brique et dans le sens transversal on pose une troisième tringle aux deux extrémités de laquelle on fixe des fils de fer forts destinés à suspendre une petite boîte, que l'on remplit peu à peu avec du sable. La boîte doit se trouver à environ 7 à 8 centim. de la face inférieure de la brique. On pèse le sable avec la boîte, puis l'appareil de suspen-

¹ [Le sable nécessaire pour ces expériences est obtenu de la manière suivante : On prend du sable quartzeux aussi pur que possible, on le lave, on le dessèche et on le passe sur un tamis en toile métallique avec 60 mailles par centimètre carré; on rejette les parties grossières restées sur le tamis, et de la partie qui a traversé celui-ci on élimine les particules les plus fines par un second tamisage sur un tamis avec 120 mailles par centimètre carré.]

sion, après que le poids de ces différents objets a occasionné la rupture de la brique. La résistance qu'offre celle-ci est proportionnelle aux poids nécessaires pour la rompre.

2° Entre la plate-forme du piston et le plateau fixe d'une presse hydraulique, on place des briques préparées comme il vient d'être dit, et l'on calcule de combien il faut élever le piston pour les écraser. Les bétons, qui sont des mélanges de ciment, de chaux, de sable et de petits cailloux, peuvent également être essayés de cette manière.

3° Au moyen du ciment que l'on veut expérimenter, on réunit 6 briques à un morceau de pierre, on laisse sécher la masse et on la place pendant trois ou six jours dans l'eau; au bout de ce temps, on la pose, en l'appuyant sur deux tringles de fer, sur la plate-forme mobile d'une presse hydraulique. On comprime de manière à briser la pierre, et l'on recherche quelle est la partie (l'intérieur de la pierre ou les portions qui avoisinent les points de jonction) qui offre le plus de surfaces de rupture. Les briques, qui servent pour cette expérience, doivent être autant que possible de même qualité.



Fig. 138. Briquette d'essai de mortier de ciment.



Fig. 139. Briquette de ciment placée dans les étriers pour l'essai de sa résistance à l'arrachement.

4° On fait un mortier avec 2 parties de sable et 1 partie du ciment à essayer, on moule le mortier en briquettes ayant la forme représentée par la figure 138 et on laisse durcir ces briquettes dans du sable humide ou sous l'eau. Au bout d'un temps convenable on place les briquettes dans un étrier fixe (fig. 139) et on suspend au-dessous un plateau que l'on charge de poids jusqu'à ce que la rupture ait lieu. Dans les fabriques et sur les chantiers, on remplace souvent, pour plus de commodité, le plateau destiné à recevoir les poids par un vase jaugé dans lequel on fait arriver de l'eau. On peut aussi se servir d'un fléau de romaine disposé spécialement pour cet usage d'après les indications d'*Hervé-Mangon*.

La briquette d'essai B (fig. 140) est saisie supérieurement par un étrier suspendu au petit bras de la romaine et inférieurement par un autre étrier retenu par un crochet, auquel on donne la longueur voulue au moyen de l'écrou D. On place dans le plateau A des poids en quantité insuffisante pour déterminer la rupture, puis on fait avancer le poids P sur le long bras du fléau, jusqu'à ce que la briquette se brise. On fait mouvoir le poids P à l'aide d'une fourchette entraînée par une vis à pas allongé, qui est elle-même mise en mouvement par la manivelle c'. Après la rupture, on ramène le poids en faisant mouvoir rapidement la manivelle c, et l'on peut alors procéder à une nouvelle expérience.

Les expériences effectuées par *Hervé-Mangon*, à l'aide de cette méthode, lui ont fourni les résultats suivants :

	Résistance à l'arrachement après			
	5 jours	15 jours	1 mois	3 mois
Mortier de ciment pesant 4200 kilogr. le mèt. cube	51 kil.	76 kil.	90 kil.	150 kil.
— — — 1500 — —	78 »	150 »	150 »	196 »

Le mortier formé d'une partie de ciment et de 2 parties de sable ne doit pas faire prise en moins de 6 à 10 heures, et la briquette d'essai ayant 4 cen-

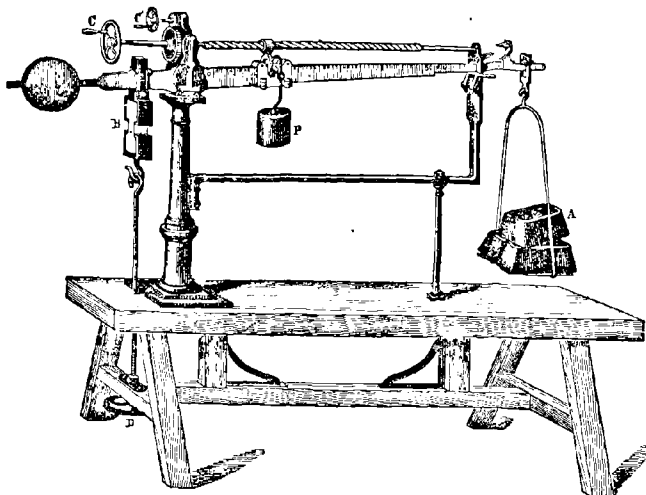


Fig. 140. Appareil d'Hervé-Mangon pour l'essai des ciments.

timètres de côté dans sa partie la plus étroite, ou 16 centimètres carrés de section, doit supporter après cinq jours de fabrication au moins 70 kilgr. sans se rompre (*H.-Mangon*.)]

Pouzzolanes. — [On désigne sous le nom de *pouzzolanes* des matières qui, mélangées à la chaux grasse, lui communiquent directement des propriétés hydrauliques; ce sont des composés argilo-siliceux ayant subi, naturellement ou artificiellement, l'action d'une haute température¹.

Essai. — La qualité d'une pouzzolane naturelle ou artificielle ne peut en général être appréciée avec certitude que par des expériences directes. Cependant l'examen de la texture peut déjà fournir quelques indications. Suivant *Vicat*, la dureté des grains, l'aspect vitreux, le refus de happer à la langue, en un mot tout ce qui annonce une grande cohésion, sont des indices presque certains d'une qualité médiocre. Une autre méthode d'essai assez rapide et d'une exactitude suffisante est basée sur l'action de l'eau de chaux; lorsqu'on met de la pouzzolane en poudre en contact avec cette eau, la chaux se combine avec la substance et se précipite avec elle, et cette action est d'autant plus énergique que la pouzzolane est meilleure. Pour faire un essai il suffit de projeter dans un volume mesuré d'eau de chaux de petites quantités de pouzzolane, jusqu'à ce que toute la chaux soit précipitée, ce que l'on reconnaît lorsque le liquide n'est plus troublé par l'addition d'une goutte de carbonate de sodium. La qualité de la matière essayée est proportionnelle au volume d'eau de chaux décomposée, et la dureté du mortier préparé avec cette substance suit à peu près la même loi. Ainsi *Vicat* a

¹ Voyez R. WAGNER et L. GAUTIER, *Nouveau Traité de chimie industrielle*, 2^{me} édit. française, t. I, p. 803.

trouvé que deux pouzzolanes différentes, qui avaient précipité des quantités d'eau de chaux représentées par 700 et 66, ont donné du mortier dont les résistances étaient dans le rapport de 640 à 97 (*Knapp*).

Analyse chimique. — Suivant *Rivot*, on traite à la température de 50 à 60° par l'acide azotique pur et concentré 5 gr. de pouzzolane réduite en poudre fine. Au bout de 24 heures, on évapore à siccité et l'on reprend le résidu par le même acide étendu. Dans la solution acide ainsi obtenue, on dose l'*alumine*, l'*oxyde de fer*, la *chaux*, la *magnésie* et les *alcalis*. On calcine le résidu insoluble, on le pèse et on le fait digérer pendant 12 heures dans une solution faible de potasse chauffée à 40° environ; après l'avoir lavé avec soin dans cette dissolution, on le sèche, on le calcine et on le pèse de nouveau. La différence entre les deux poids représente la *silice rendue soluble* par les actions successives de l'acide azotique et de la potasse. On détermine enfin la composition de la partie du silicate qui n'a pas été attaquée par l'acide et l'alcali; et dans ce but on la mélange intimement avec un poids égal de chaux pure, puis on chauffe au rouge vif. Après refroidissement, on traite par l'acide azotique et l'on dose la *silice* et les *bases*. Du poids de la chaux trouvée, on retranche la quantité de cette base qui a été ajoutée pour la désagrégation du silicate.]

Appendice. — **Plâtre.** — *Matière première.* — Dans celle-ci on ne recherche que les substances qui peuvent altérer sa pureté: *argile*, *oxyde de fer*, *chaux*, *fer sulfuré*, *sable* et *bitume*. Si l'on fait bouillir le gypse à plusieurs reprises avec beaucoup d'eau, le sulfate de calcium se dissout et les impuretés restent.

Cuisson. — Celle-ci est effectuée avec plus ou moins de précaution suivant les usages auxquels le plâtre est destiné; c'est tout au plus si l'on détermine à quel degré la déshydratation a été poussée; l'examen des propriétés physiques (*rapidité de la prise et degré du durcissement*) fournit d'ailleurs les meilleures indications sur la qualité du produit.

CHAPITRE XII

MATIÈRES GRASSES

(Graisses et huiles, stéarine, glycérine, savons, matières grasses lubrifiantes.)

Dans les différentes branches de l'industrie des matières grasses, l'analyse chimique ne joue qu'un rôle très restreint; cela tient en majeure partie à ce que les méthodes d'essai de ces matières laissent encore beaucoup à désirer. — L'industrie des matières grasses comprend les branches d'industrie suivantes :

A. *L'extraction et l'épuration des graisses et des huiles*; B. *La mise en œuvre de ces matières*. Cette branche comprend à son tour : 1° *La fabrication de l'acide stéarique*, 2° *Le raffinage de la glycérine*, 3° *La fabrication des savons* et 4° *La fabrication des huiles et des graisses lubrifiantes pour machines*.

1. EXTRACTION ET ÉPURATION DES GRAISSES ET DES HUILES.

Matières premières. Produits animaux et végétaux contenant des matières grasses. — On n'essaie que rarement les *matières premières* en vue de la détermination de leur teneur en matières grasses. Le fabricant d'huile se contente, lorsque toutefois il fait quelque chose, de tirer l'huile d'un échantillon de la graine oléagineuse. Il vaut mieux, comme cela se pratique dans les fabriques qui travaillent d'après le procédé d'extraction, déterminer la teneur en matières grasses par épuisement avec de l'éther, du sulfure de carbone ou un autre dissolvant.

La *fabrication* n'est pas contrôlée par des essais chimiques dans les usines qui s'occupent de l'extraction des graisses et des huiles grasses. Le *produit principal*, la graisse ou l'huile, n'y est pas non plus essayé; mais on détermine quelquefois par extraction avec de l'éther ou du sulfure de carbone la teneur en matières grasses des *produits secondaires*, du tourteau. Les matières grasses sont au contraire très fréquemment soumises à l'essai, lorsqu'elles doivent entrer dans d'autres industries.

Teneur en matières grasses. — Pour déterminer la teneur des substances contenant des matières grasses, on a construit des appareils particuliers désignés sous le nom d'*oléomètres* ou d'*élaïomètres*.

[*Élaïomètre de F. Berjot.* — Cet appareil se compose : 1° d'un vase en verre A à deux tubulures (fig. 141), surmonté d'une allonge cylindrique B, qui s'ajuste à

l'émeri sur la tubulure *t* du vase A. Au fond de l'allonge s'applique un disque en fer-blanc perforé, du centre duquel s'élève une tige métallique qui sert à l'introduire dans l'allonge. Le long de cette tige glissent deux rondelles de feutre, dont

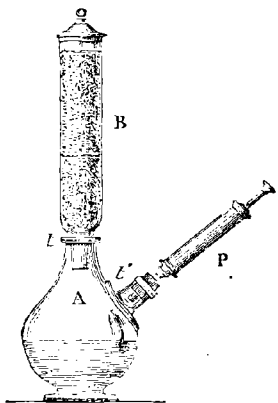


Fig. 141. Élaïomètre de Berjot.

chacune est accompagnée d'un disque en métal percé de trous comme celui du fond; 2° d'une pompe aspirante P, adaptée à l'aide d'un bouchon en caoutchouc dans la tubulure *t'*; 3° d'une chaudière en cuivre C (fig. 142), reposant sur un fourneau F, percé de fenêtres garnies de toiles métalliques, et chauffée à l'aide d'une lampe à alcool; celle-ci repose sur le tube T, qui l'élève au-dessus de la table; 4° d'une capsule *b* en cuivre étamé, ajustée sur un hainmarie *b*, muni à sa partie inférieure d'une tubulure, à laquelle est fixé un tube de caoutchouc amenant la vapeur de la chaudière; 5° d'un petit moulin pour moudre la graine à essayer.

Pour faire un essai, on pèse 100 gr. de la graine oléagineuse, que l'on réduit en farine au moyen du petit moulin, puis on retire les deux diaphragmes mobiles de l'allonge B (fig. 141), et l'on fait tomber

dans celle-ci la moitié de la farine. On remet ensuite un des diaphragmes et par-dessus le reste de la farine, enfin le deuxième diaphragme. On verse alors sur le tout du *sulfure de carbone* qui, en traversant les diaphragmes, imprègne la farine uniformément. Au bout de quelques minutes, on fait le vide avec la

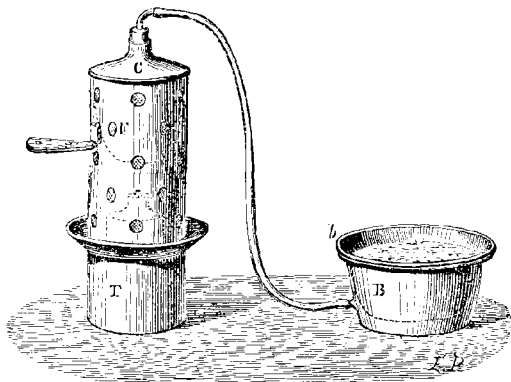


Fig. 142. Élaïomètre de Berjot.

la pompe, et le sulfure de carbone chargé d'une partie de l'huile s'écoule dans le vase A; on verse une nouvelle quantité de sulfure de carbone, on pompe encore, et on continue ainsi jusqu'à ce que le sulfure qui s'écoule soit tout à fait incolore. On s'assure que la graine a été dépouillée entièrement de son huile en enlevant l'allonge et recevant sur du papier quelques gouttes du liquide qui s'écoule encore de l'allonge. Si le papier ne reste

pas taché après l'évaporation du sulfure, c'est que la graine est complètement épuisée. Dans ce cas, la première partie de l'opération est terminée; si au contraire le papier reste taché, c'est qu'il y a encore de l'huile à extraire; il faut alors continuer l'opération. La quantité maxima de sulfure de carbone qu'on doit employer est à peu près de 400 à 450 gr. par 100 gr. de graines. Si l'on avait le temps de laisser pendant une heure ou deux le sulfure de car-

bonne en contact avec la graine avant de faire agir la pompe, il n'en faudrait plus que 250 à 300 gr.

La deuxième partie de l'opération a pour but de séparer l'huile du sulfure de carbone et de déterminer son poids. Dans ce but, on remplit aux trois quarts la chaudière *c* (fig. 142) avec de l'eau ; on allume la lampe pour produire de la vapeur, et, afin d'empêcher l'alcool de s'échauffer, en même temps que pour fermer plus hermétiquement la jonction de la lampe et du fourneau, on verse de l'eau dans la petite cuvette qui porte la lampe. La chaudière étant fermée avec le bouchon fixé à l'extrémité du tube de caoutchouc, on place la capsule sur le bain-marie et on y verse le sulfure de carbone chargé d'huile qui s'est rassemblé dans le vase A (fig. 141), afin de l'expulser par évaporation. Si la quantité du liquide à évaporer est trop considérable pour être contenue dans la capsule, on l'évapore en deux fois. Le contenu de la capsule chauffé par la vapeur pénétrant dans le vase B (fig. 142), entre bientôt en ébullition. L'évaporation du sulfure de carbone dure à peu près 20 à 25 minutes ; on reconnaît qu'elle est complète lorsque l'ébullition a cessé et que l'odeur a entièrement disparu. Lorsqu'il en est ainsi, on enlève la chaudière du fourneau et on la remplace par la capsule, que l'on retire dès que l'huile est prête à entrer en ébullition ; on est alors certain qu'il ne reste plus de sulfure de carbone. On pèse la capsule avec l'huile, on retranche le poids de cette dernière, et le reste représente la teneur centésimale de la graine en huile.

J. Salleron a modifié récemment l'appareil de *Berjot*, afin de remplacer le sulfure de carbone par l'éther, dont le maniement est beaucoup plus commode.

On pèse exactement 10 gr. de la graine moulue et on les introduit dans une éprouvette à pied avec 40 C. C. d'éther mesurés au moyen d'une pipette jaugée à réservoir cylindrique et munie d'un robinet au-dessous de ce dernier. Pour remplir la pipette sans être obligé d'aspirer l'éther, ce qui, avec ce liquide, pourrait présenter des inconvénients, on adapte sur le goulot du flacon contenant l'éther un bouchon percé de deux trous, traversés l'un par le tube de la pipette descendant jusqu'au fond du flacon, l'autre par un petit tube recourbé à angle droit dépassant de quelques millimètres seulement la face inférieure du bouchon. Le robinet de la pipette étant ouvert, on souffle par le tube recourbé ; l'éther monte dans la pipette ; lorsque celle-ci est pleine, on ferme le robinet, on anéantit l'affleurement au trait de jauge et on transporte la pipette sur l'éprouvette contenant la graine ; on laisse couler les 40 C. C. d'éther et on laisse digérer. Lorsque toute l'huile est dissoute, on remplace le bouchon qui fermait l'éprouvette par un autre bouchon portant une pipette semblable à la précédente, mais dont la capacité est de 10 C. C. seulement. On la remplit, comme il a été dit plus haut, avec la solution étherée d'huile, et l'on vide les 10 C. C. ainsi prélevés dans une capsule en porcelaine tarée. On évapore ensuite l'éther en posant la capsule sur un petit bain de sable chauffé d'avance à une température modérée. En quelques instants l'éther est volatilisé. On pèse alors de nouveau la capsule et l'huile que l'éther y a laissée. Le poids obtenu moins celui de la capsule donne la quantité d'huile qui se trouvait en dissolution dans les 40 C. C. d'éther, et en multipliant cette quantité par 40 on a la teneur centésimale de la graine essayée.]

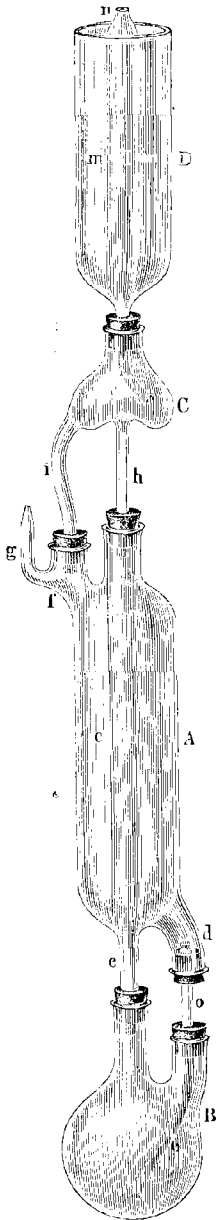
Oléomètre de Vohl.

Fig. 115.
Oléomètre de Vohl.

— *Vohl* emploie comme dissolvant un produit de la distillation du pétrole brut de Pennsylvanie bouillant à 60° , d'un poids spécifique de 0,65 à 0,68 à $+ 12^{\circ}$, et qu'il désigne sous le nom de canadol. Son appareil (fig. 115) est en verre et il se compose de quatre parties principales : d'un extracteur A, d'un ballon B, d'un chapiteau C et d'un réfrigérant D. L'extracteur consiste en un tube large *cc*, dans lequel est soudé un tube étroit *b*. Ce dernier communique avec le ballon B au moyen du tube *e*. Le tube *cc* est muni inférieurement d'une tubulure *d*, dans laquelle le tube *o* est fixé à l'aide d'un bouchon. Le tube *o* descend jusqu'au fond du ballon B, de façon à pouvoir être toujours bouché par le liquide. Le tube large *cc* porte supérieurement une autre tubulure *f*, sur laquelle se trouve un petit tube *g*, étiré en une pointe fine. Le chapiteau communique par le tube *h* avec le tube *b* et par le tube *i* avec la tubulure *f*, et par suite avec le tube large *cc* de l'extracteur; il est en outre en communication par le tube *k* avec le tube I du réfrigérant D; *mm* est ouvert supérieurement. Le tube I est rétréci en *n*, de façon à présenter un orifice égal au tiers de son diamètre intérieur.

Pour se servir de l'appareil, on procède de la manière suivante : L'extracteur A est fermé en *d* avec un tampon de coton bien propre légèrement tassé, après quoi on adapte le tube *o* à l'aide d'un bouchon. Par la tubure *f* on introduit ensuite dans le tube large *cc* la graine pesée et moulue. La substance doit être répartie uniformément dans le tube et ne remplir que les 7/8 de la capacité de celui-ci. Ainsi rempli, l'extracteur est fixé à l'aide des tubes *e* et *o* sur le ballon B. Maintenant, par la tubulure *f*, on verse sur la substance du canadol, jusqu'à ce qu'il se soit rassemblé en B une couche de liquide de 2 cm. environ, puis on met en place le chapiteau C avec le réfrigérant D et l'on remplit le tube *mm* avec de l'eau froide ou de la glace. On maintient l'appareil verticalement avec un fort support à cornues; un support avec double pince pour saisir en même temps A et B est ce qu'il y a de plus convenable. L'appareil étant ainsi disposé, on chauffe le liquide de B à l'ébullition. Les vapeurs s'élèvent en *b* en traversant le tube *e* et retournent en B après s'être condensées, jusqu'à ce que le contenu de *cc* ait atteint la température d'ébullition du canadol. Lorsqu'il en est ainsi, les vapeurs montent par *h* dans le chapiteau C, où elles sont d'abord complètement condensées; mais plus tard, lorsque le chapiteau s'est échauffé fortement, les vapeurs traversent le

tube *k* et passent en I, où elles sont complètement condensées par l'eau froide ou la glace, et par le tube recourbé *k* elles retombent dans le chapiteau. Les vapeurs condensées du canadol coulent en A par *i* et la tubulure *f* et elles retournent enfin en B par le tube *o*. Le tube *g* sert pour l'entrée et la sortie de l'air atmosphérique lors des variations de température. De cette façon, il est possible d'extraire avec un volume relativement faible de canadol l'huile de quantités assez grandes de semences oléagineuses. Lorsque le liquide coule par *o* clair et incolore, on peut considérer que la semence est complètement épuisée. Le canadol chargé d'huile grasse est maintenant séparé de celle-ci par distillation et l'huile est pesée.

Afin d'éviter l'ennui de la distillation du canadol, *Vohl* a tenté de déterminer la teneur en huile par voie volumétrique. Le poids spécifique des huiles est beaucoup plus élevé que celui du canadol qui est employé pour l'extraction ; le poids spécifique du canadol chargé d'huile grasse doit par suite s'élever avec la teneur en huile. Partant de ce fait, *Vohl* a préparé avec du canadol à 0,68 de densité et les différentes huiles pures, des mélanges en proportions variables et parfaitement déterminées, puis il a déterminé le poids spécifique de ces mélanges, et il a ensuite dressé des tables pour les huiles de navette, de lin, de chènevis, de pavot, de noix, d'amandes et de pépins de raisin¹.

Dans toutes les déterminations par extraction, il ne faut pas perdre de vue que la teneur en huile est toujours trouvée un peu plus élevée, parce qu'indépendamment de la matière grasse il entre aussi en dissolution un peu de résine et de matière colorante.

Produit. — L'essai des graisses et des huiles grasses a pour but, soit de déterminer leur identité ou — et c'est le cas le plus fréquent — d'essayer leur pureté. Il est peu de substances qui soient soumises à des falsifications aussi nombreuses que les huiles grasses, et il en est peu dans lesquelles les falsifications soient aussi difficiles à découvrir. Les méthodes dont on se sert pour l'essai des graisses et des huiles grasses peuvent être partagées en trois classes : les *méthodes organoleptiques*, *physiques* et *chimiques*.

Les *méthodes organoleptiques*, basées sur l'examen de l'odeur, du goût et de la couleur, sont celles qui sont le plus employées dans le commerce des huiles pour l'appréciation de leur qualité. Elles supposent, on le comprend, une grande habitude, mais elles sont loin de donner des résultats satisfaisants, parce que la couleur, l'odeur et la saveur des huiles varient non seulement avec l'ancienneté, mais encore avec la provenance. Ainsi, par exemple, l'huile de lin extraite de graine de Russie a un goût différent de celle fournie par des semences indiennes.

Parmi les *propriétés physiques*, on a cherché à utiliser le poids spécifique, les points de fusion et de solidification et la conductibilité électrique ; mais les méthodes basées sur ces propriétés sont aussi peu convenables pour servir à reconnaître les graisses et les huiles grasses.

Les *méthodes chimiques* ne donnent des résultats certains que lorsqu'il s'agit de la recherche de substances étrangères, tandis qu'elles n'ont qu'une valeur assez

¹ WAGNER, *Jahresbericht*, 1874, p. 677.

douteuse, lorsqu'on a à rechercher si une matière grasse a été mélangée avec d'autres graisses ou huiles grasses.

Pratique de l'essai.

Méthodes organoleptiques. Essai par l'odorat. — Avec une certaine habitude on peut reconnaître une huile à l'odeur qu'elle dégage en en frottant quelques gouttes entre les mains ; on a aussi proposé de chauffer avec précaution dans une petite capsule de porcelaine quelques gouttes de l'huile à essayer et d'effectuer en même temps la même opération avec une autre huile de même espèce reconnue pure.

*Méthodes physiques. Poids spécifique*¹. — L'essai par le poids spécifique est employé depuis longtemps déjà pour l'examen des huiles. On a construit dans ce but différents aréomètres spéciaux, désignés sous le nom de *pèse-huiles* ou d'*oléomètres*, qui se distinguent en ce qu'ils indiquent de très faibles différences de poids spécifiques (*oléomètres de Lefebvre, de Laurot, de Gobley; densimètre de Massie, aréomètre thermique de Pinchon*). Seulement, même en se servant d'instruments très exacts, il est difficile, avec des substances visqueuses comme les huiles, d'effectuer des mesures aréométriques exactes. C'est pourquoi *Laurot* a construit, en 1844, un oléomètre avec lequel il essaie les huiles à la température de 100°. Mais ces moyens sont insuffisants, d'autant plus que *Scharling*, contrairement à l'opinion de *Lefebvre*, a trouvé que toutes les huiles ne se dilatent pas uniformément sous l'influence de la chaleur. En outre, les variations qu'éprouve le poids spécifique d'une seule et même espèce d'huile avec l'ancienneté, le mode de préparation, etc., sont tout aussi grandes que les différences entre une huile et une autre huile employée pour falsifier celle-là. Il résulte de là que, comme le fait justement remarquer *Scharling*, la détermination du poids spécifique dans le but de reconnaître les huiles grasses ne doit être considérée que comme un moyen applicable seulement à certains cas particuliers et est généralement infidèle. Le poids spécifique peut cependant servir avantageusement lorsqu'il s'agit de savoir si deux huiles sont identiques ou différentes. D'après *Donny*, on colore un peu en rouge avec de l'orcanette ou de la coralline l'huile à essayer et on en porte avec précaution une goutte, au moyen d'un tube effilé, au milieu d'une certaine quantité d'huile type contenue dans une éprouvette. Suivant que cette gouttelette colorée reste stationnaire, ou qu'elle s'élève ou qu'elle descend, on en conclut que sa densité est égale, ou inférieure ou supérieure à celle de l'huile type ; dans le premier cas les deux huiles sont identiques.

[*Oléomètre de Lefebvre.* — Cet instrument, désigné par son inventeur sous le nom d'*oléomètre à froid*, offre les dispositions d'un aréomètre ordinaire, avec une tige très longue et un réservoir cylindrique très grand. L'échelle graduée sur la tige porte de petites marques coloriées, en regard desquelles est inscrit le nom de l'espèce d'huile dont chacune de ces marques indique le poids spécifique moyen, et la couleur de chaque marque est celle que prend l'huile sous l'influence de l'acide sulfurique. Cet instrument ne peut, on le comprend, servir qu'à reconnaître la nature d'une huile pure, puisqu'il est très facile, avec deux

¹ Voyez BOLLÉV, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^e édit. française, p. 686.

huiles différentes mélangées en proportions convenables, de reproduire la densité d'une troisième. L'instrument étant gradué à 15°, l'expérience doit être effectuée à cette température, afin d'éviter les corrections.

Lefebvre, en déterminant la densité des différentes huiles à l'aide de son oléomètre, a obtenu les résultats suivants :

	Densité à 15°, celle de l'eau étant 10,000		Densité à 15°, celle de l'eau étant 10,000
Huile du corps du cachalot . . .	8,840	Huile de ravison	9,210
— de suif	9,003	— de sésame	9,255
— de colza d'hiver.	9,150	— de baleine, filtrée.	9,240
— de navette d'hiver.	9,154	— d'œillette	9,253
— — d'été.	9,157	— de chènevis	9,270
— de pieds de bœuf.	9,160	— de foie de morue	9,270
— de colza d'été.	9,167	— de foie de raie	9,270
— d'arachides	9,170	— de cameline	9,282
— d'olives	9,170	— de coton.	9,506
— d'amandes douces.	9,180	— de lin	9,350
— de faine.	9,207		

Densimètre de Massie. — La tige du *densimètre de précision* construit par *Massie* porte 75 divisions correspondant aux densités comprises entre 0,900 et 0,975. L'instrument est gradué à 15° et la lecture doit être faite en haut du ménisque. Comme l'oléomètre de *Lefebvre*, il ne peut servir qu'à reconnaître la nature d'une huile pure. Les indications qu'il fournit correspondent exactement aux chiffres que l'on obtient en déterminant les densités par la méthode du flacon.

Aréomètre thermique de Pinchon. — C'est un aréomètre à longue tige portant deux graduations, dont l'une correspond aux températures et l'autre aux densités, et au-dessus de la boule contenant le lest, dans l'intérieur du flotteur, se trouve fixé un petit thermomètre, dont la tige recourbée s'applique contre la paroi interne du flotteur. Lorsqu'on plonge l'instrument dans une huile, il y a concordance entre les degrés indiqués par l'aréomètre et celui marqué par le thermomètre, si l'huile essayée est pure; s'il y a discordance, on est certain qu'on a affaire à un produit impur, mais on n'est nullement renseigné sur la nature de la falsification. Des aréomètres thermiques ont été construits pour les huiles d'olives, de colza, d'arachides, d'amandes douces, de lin, ainsi que pour les acides oléiques et la glycérine, parce qu'il faut pour chaque espèce de produit un instrument spécial.]

Point de fusion. — Plusieurs méthodes ont été proposées pour déterminer le point de fusion; les plus importantes sont les suivantes : 1° On aspire la graisse fondue dans des tubes capillaires, on la laisse se solidifier et l'on plonge les tubes dans de l'eau contenue dans un vase. On chauffe lentement et sur un thermomètre immergé dans l'eau on observe la température à laquelle la graisse devient transparente. 2° On recouvre la boule d'un thermomètre avec la graisse, on plonge le thermomètre dans l'eau que l'on chauffe graduellement et l'on observe la température à laquelle la graisse se détache de la boule. Ce procédé

est dû à *Pohl*. 5° D'après *Bouis*, on introduit la graisse liquéfiée dans des tubes de verre étroits ouverts aux deux bouts, que l'on porte sous l'eau une fois la graisse solidifiée et que l'on chauffe jusqu'à ce que celle-ci, redevenue liquide, soit poussée jusqu'au niveau de la couche d'eau ambiante par l'eau pénétrant dans l'orifice étroit des tubes. Dans les trois méthodes, il faut, avant de procéder à l'expérience, mettre de côté les tubes ou le thermomètre chargés de la graisse redevenue solide pendant un jour ou, si l'on a affaire à des graisses tout à fait molles pendant deux jours, parce que ces matières, notamment les graisses molles, ne reprennent leur consistance naturelle qu'avec une très grande lenteur.

Il résulte de là que l'on considère comme point de fusion dans la première méthode un certain degré de transparence, dans les deux autres une certaine mobilité des particules graisseuses. Les grandes différences qui existent entre les points de fusion indiqués pour chaque graisse en particulier montrent que cela n'est pas toujours exact, que par suite les méthodes employées ne sont pas du tout précises. Ainsi, pour citer un exemple, les indications relatives au point de fusion du suif de bœuf oscillent entre 57 et 59°,6. Si de petites différences doivent être attribuées à la variabilité naturelle des graisses considérées comme sécrétions d'organismes vivants, elles ne peuvent cependant être aussi grandes; en outre, d'après *Wimmel*, certaines graisses ne sont tout à fait transparentes qu'à une température plus élevée de quelques degrés que celle à laquelle elles sont devenues complètement fluides. C'est ce qui a lieu par exemple pour la graisse de porc, les suifs de bœuf et de mouton.

Si dans le procédé de *Bouis* on se sert de tubes capillaires, la graisse s'y élèvera à une température d'autant plus haute que le tube sera plus étroit. Mais en employant des tubes plus longs, on obtient des résultats différents, suivant que le tube plonge plus ou moins profondément dans l'eau et suivant la rapidité avec laquelle s'élève la température de l'eau. Suivant *Rüdorff*, il se produit de cette manière des différences égales à des degrés entiers.

D'après les observations de *Rüdorff*, le procédé de *Pohl* donne relativement les meilleurs résultats; mais l'épaisseur de la couche de graisse avec laquelle le thermomètre est recouvert n'est pas indifférente. Dans les expériences effectuées par *Rüdorff* elle est de plus de 3 millimètres.

Si l'on veut déterminer le *point de solidification* d'une graisse, il faut la fondre à une température aussi basse que possible, de façon que des particules de graisse non fondu flottent dans la masse déjà liquide, et ensuite la laisser se solidifier en agitant continuellement. Si l'on note, de minute en minute, la marche du thermomètre qui y est plongé, on voit, avec quelques graisses, que la température s'abaisse jusqu'à un certain degré, puis reste constante pendant un certain temps et ensuite s'abaisse de nouveau. La graisse se solidifie pendant le temps que la température demeure invariable; cette température doit par suite être regardée comme le point de solidification. Pour d'autres graisses la température s'abaisse jusqu'à un certain degré en se solidifiant graduellement; mais elle s'élève ensuite de plusieurs degrés et les graisses deviennent alors tout à fait solides. Avec quelques-unes de ces graisses le maximum auquel la température s'élève est constant, il doit par conséquent être considéré comme le point de solidification;

d'autres graisses n'offrent pas cette constance, aussi n'est-il pas possible de déterminer exactement leur point de solidification.

Essai à l'aide de la conductibilité électrique. — *Rousseau* a tenté il y a longtemps déjà d'appliquer la conductibilité électrique à l'essai des huiles. Son procédé repose sur la propriété dont jouissent les huiles grasses, à l'exception de l'huile d'olives, de conduire facilement l'électricité; il se sert d'un appareil nommé *diagonètre*, qui toutefois ne donne pas des résultats absolument certains. Dans ces derniers temps, l'idée de *Rousseau* a été reprise par *Palmieri*, mais c'est à peine s'il a obtenu de meilleurs résultats.

Méthodes chimiques. Distinction des huiles siccatives d'avec les huiles non siccatives. — La constitution chimique des graisses liquides, en permettant de distinguer ces corps en huiles siccatives et en huiles non siccatives, fournit un signe caractéristique, que l'on peut mettre à profit, mais qui n'a cependant qu'une importance secondaire, notamment dans les cas où il s'agit de découvrir dans une huile la présence d'une autre huile appartenant à la même classe. Sur un peu d'eau contenue dans un verre à expériences on verse quelques gouttes du mélange huileux et on fait passer dans le liquide le gaz que l'on obtient en faisant agir de l'acide azotique sur de la limaille de fer. Il se produit aux dépens de l'acideoléique des huiles non siccatives une masse solide d'acide élaidique tandis que les huiles siccatives se séparent à la surface sous forme de gouttes liquides. La couleur de l'élaidine formée est caractéristique pour les différentes huiles; le résultat de l'expérience peut cependant présenter quelque incertitude. Cela peut tenir à ce que les huiles non siccatives sont enveloppées par les huiles siccatives et ne se séparent pas toujours nettement.

Observation de l'élévation de température qui se produit lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique concentré sur les huiles grasses. — *Maumené* (1852) et plus tard *Fehling* ont proposé, pour apprécier la pureté des huiles, de mettre à profit l'élévation de température produite par le mélange de ces corps avec l'acide sulfurique concentré. Le premier de ces chimistes, dans un récent travail sur les falsifications des huiles¹, considère même cette méthode comme la seule qui permette d'obtenir des indications exactes. Tout en n'adoptant pas cette opinion et en considérant le procédé comme insuffisant dans un grand nombre de cas, on ne doit pas cependant nier que souvent il peut être utilement appliqué, par exemple, lorsqu'il s'agit de distinguer les huiles siccatives d'avec les huiles non siccatives, parce que les premières s'échauffent beaucoup plus fortement que les secondes.

On procède de la manière suivante : On mélange en agitant avec un thermomètre des quantités pesées d'huile et d'acide, et l'on observe le degré maximum auquel s'élève la température. On effectue ensuite la même expérience, dans les mêmes conditions, avec une huile type et l'on compare les deux résultats.

Autres réactions chimiques. — Les autres réactions chimiques que l'on a employées pour distinguer les matières grasses les unes des autres s'adressent plutôt à des éléments secondaires que pendant leur préparation elles ont enlevés aux végétaux ou aux animaux desquels elles dérivent et qu'elles ont retenus.

¹ *Les Corps gras industriels*, 1879, p. 229.

Ainsi *Mailho* a observé que l'huile de toutes les crucifères, traitée à chaud par une lessive de potasse ou de soude, forme, par suite de la combinaison sulfurée qu'elle renferme, du sulfure de potassium ou de sodium, tandis que cela n'a pas lieu lorsqu'on soumet d'autres huiles au même traitement¹. Il fait bouillir pendant quelques minutes 25 à 30 gr. de l'huile en question avec une solution de 2 gr. d'hydrate de soude pur dans 20 gr. d'eau, et il verse le liquide sur un filtre mouillé. Une bande de papier imprégné d'acétate de plomb ou d'azotate d'argent, plongé dans le liquide filtré, devient noire si l'huile provient d'une crucifère ou si elle est mélangée avec une huile ayant cette origine. Si l'on fait bouillir dans une capsule d'argent, celle-ci devient noire, même si l'huile essayée ne renfermait que 1 pour 100 d'une huile de crucifère. Il arrive quelquefois que les tonneaux qui servent au transport des huiles sont lavés avec des lessives contenant du soufre, et alors l'huile, quoique pure, donne la réaction précédente. Pour éviter cette erreur, il suffit de laver d'abord l'huile avec de l'eau pure en agitant avec une spatule en argent; le sulfure alcalin soluble dans l'eau noircit l'argent. On continue le lavage jusqu'à ce que l'eau ne contienne plus de traces de soufre; on peut ensuite essayer l'huile comme il vient d'être dit.

Le procédé de *Schneider* doit être regardé comme une modification du précédent : On agite l'huile que l'on essaye pour savoir si elle renferme de l'huile de navette avec deux fois son volume d'éther, on ajoute 20 à 30 gouttes d'une solution alcoolique saturée d'azotate d'argent, et l'on observe la coloration de l'huile. Lorsqu'elle renferme de l'huile de navette, elle devient brune ou noire.

L'exposition méthodique la plus complète des caractères chimiques de chaque graisse liquide en particulier a été faite par *C. Calvert* (1854) et *Th. Chateau* (1861). Le premier de ces chimistes emploie :

1° *Une solution de soude caustique à 1,340 de densité.* Un volume de ce liquide, mélangé avec 5 volumes de l'huile et chauffé à l'ébullition, donne avec les huiles de poisson une coloration rouge foncé, tandis que les autres huiles ne prennent qu'une couleur jaune, brun jaune ou blanc sale. Un pour 100 d'huile de poisson dans une autre huile est décelé par la couleur rouge. En outre, l'huile de lin produit avec la solution caustique un savon mou, l'huile de chènevis un savon dur.

2° *De l'acide sulfurique à 1,475 de densité.* Si l'on mélange 1 volume de cet acide avec 5 volumes de l'huile et si l'on abandonne le mélange à lui-même pendant 45 minutes, les huiles de chènevis et de lin se colorent en vert intense. Une addition de 10 pour 100 de ces dernières à d'autres huiles peut encore être facilement reconnue. L'huile de poisson, traitée par le même réactif, se colore en rouge, de sorte qu'il est encore possible de reconnaître 1 pour 100 de cette huile.

3° *De l'acide sulfurique à 1,530 de densité.* On mélange 1 volume de cet acide avec 5 volumes de l'huile et on laisse reposer pendant 5 minutes. Les huiles de chènevis, de lin, de noix et de poisson donnent des colorations nettes.

¹ Suivant *E. Baudouin*, les huiles de sésame de Kurrachee présentent également la réaction du soufre.

4° *De l'acide sulfurique à 1,655 de densité.* Mélange et traitement comme au n° 5. Cet acide mérite une attention particulière, parce qu'il produit des réactions différentes de celles précédemment indiquées. On peut avec ce réactif découvrir 10 pour 100 d'huile de navette dans une huile d'olive, en outre il permet de reconnaître l'huile de poisson dans l'huile de pieds de bœuf, l'huile de saindoux dans l'huile d'œillette, l'huile de noix dans l'huile d'olive.

5° *De l'acide azotique à 1,180 de densité.* On prend 1 volume de cet acide pour 5 volumes d'huile, on agite fortement et on laisse reposer pendant 5 minutes. Avec ce réactif on peut facilement découvrir 10 pour 100 d'huile de chènevis dans l'huile de lin.

6° *De l'acide azotique à 1,220 de densité.* Mélange et traitement comme au n° 5. Les huiles de sésame, de chènevis, de noix et d'œillette donnent avec ce liquide des réactions très nettes non seulement lorsqu'elles sont pures, mais encore lorsqu'elles sont mélangées avec d'autres huiles dans des proportions qui peuvent descendre jusqu'à 10 pour 100.

7° *De l'acide azotique à 1,350 de densité.* Traitement comme aux n°s 5 et 6. A l'aide de ce réactif, il est facile de reconnaître 10 pour 100 d'huile de noix ou de sésame dans l'huile d'olive. En faisant suivre la réaction de l'acide azotique d'un traitement par la lessive de soude caustique à 1,340 de densité, on peut reconnaître les huiles de noix, de sésame et d'œillette. La première donne une masse fibreuse demi-saponifiée, tandis que les deux autres ne se saponifient pas et flottent à la surface. Le liquide inférieur est rouge, s'il y a de l'huile de sésame, incolore si c'est de l'huile d'œillette. Le traitement par l'acide azotique suivi du traitement par la lessive de soude, donne aussi le moyen de distinguer l'huile de navette et l'huile de noix. La première devient rouge au contact de l'acide azotique; un excès de lessive caustique augmente cette coloration et fournit une masse visqueuse demi-saponifiée.

8° *De l'acide phosphorique sirupeux (avec 3 equiv. d'eau).* Un volume pour 5 volumes de l'huile. Cet acide donne avec l'huile de poisson une réaction très caractéristique, à l'aide de laquelle on peut reconnaître dans une autre huile un millième d'huile de poisson, parce que celle-ci prend une coloration rouge intense devenant rapidement noire.

9° *De l'acide azotique à 1,35 et de l'acide sulfurique à 1,345, mélangés à volumes égaux.* On ajoute 1 volume de ce mélange à 5 volumes de l'huile. Il n'y a que les huiles d'œillette, d'olive et de noix qui ne soient pas colorées par ce réactif; par conséquent, toutes les huiles avec lesquelles elles seront mélangées pourront être facilement reconnues, notamment l'huile de sésame, qui devient verte.

10° *De l'eau régale, formée avec 25 volumes d'acide chlorhydrique et 1 volume d'acide azotique à 1,550 de densité.* On prend 1 volume de ce liquide pour 5 volumes de d'huile à essayer. Les réactions fournies par l'eau régale employée seule sont peu caractéristiques, mais il n'en est pas ainsi lorsqu'on fait usage immédiatement après elle de la lessive de soude.

Le tableau suivant montre quel profit on peut tirer de ces réactions :

NOMS DES HUILES	SOUDE CAUSTIQUE 1,340	ACIDE SULFURIQUE			ACIDE AZOTIQUE	
		1,475	1,530	1,635	1,180	1,220
HUILE D'OLIVE	Brun pâle	Verdâtre pâle	Verdâtre	Vert	Verdâtre	Verdâtre
— DE COCO	Blanchâtre	—	Blanc sale	Brunâtre	—	—
— DE NAVETTE . . .	Blanc jaune sale	—	Rose	Brun	—	—
— D'CELLETTE. . . .	<i>Idem</i>	—	Blanc sale	—	—	Jaune orangé
— DE NOIX	<i>Idem</i>	Brunâtre	Vert	Brun	Jaune	Rouge
— DE SÉSAME . . .	<i>Idem</i>	Verdâtre	Vert sale	—	Jaune orangé	<i>Idem</i>
— DE RICIN. . . .	Blanc	—	Blanc sale	—	—	—
— DE CHÈNEVIS . .	Jaune brun épais	Vert foncé	Vert foncé	Vert foncé	Vert sale	Vert brun
— DE LIN.	Jaune fluide	Vert	Vert sale	Vert	Jaune	Jaune
— DE SAINDOUX . .	Blanc rosé	Blanc sale	Blanc sale	Brunâtre	—	—
— DE PIEDS DE BŒUF	Blanc jaunâtre sale	Jaunâtre	Brunâtre sale	Brun	Jaune pâle	Jaune pâle
— DE BALEINE. . .	Rouge foncé	Rouge pâle	Rouge	Brun foncé	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>
— DE FOIE DE MORUE.	<i>Idem</i>	Pourpre	Pourpre	<i>Idem</i>	—	—

Falsifications des matières grasses¹. — On arrive à un résultat beaucoup plus certain lorsque, au lieu d'avoir à déterminer dans une matière grasse la présence d'une autre graisse ou huile, il s'agit de découvrir une falsification avec des substances étrangères. On doit surtout faire attention aux *résines*, aux *huiles de résine* et aux *huiles minérales*. Ces substances sont faciles à découvrir à cause de leur solubilité dans l'alcool. Si, d'après *Smith*, on mélange l'huile à essayer avec de l'alcool rectifié (à 0,88 ou 0,90 de densité), si l'on fait bouillir pendant quelques minutes, si on laisse refroidir, si l'on décante la solution alcoolique et si on la mélange avec une solution alcoolique d'acétate neutre de plomb, il se précipite des grumeaux blancs dans le cas de la présence d'une résine. Suivant *Jüngst*, 100 parties en poids d'alcool à 0,83 de densité dissolvent, à la température de 15°, 0,554 parties en poids d'huile de navette, 0,602 d'huile de lin, 0,561 d'huile de pépins de raisins, mais 4,97 d'huile de résine. On peut déterminer la quantité de cette dernière de la manière suivante : On verse 20 C. C. de l'huile à essayer dans une burette contenant 200 C. C. et divisée en 0,2 C. C. ; on remplit ce vase avec de l'alcool de la densité indiquée, on agite et on laisse reposer 24 heures. Le volume de l'huile est devenu plus petit, et

¹ Voyez BOLLEY, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^e édit. française, pp. 691 à 725.

ACIDE AZOTIQUE + SOUDE CAUSTIQUE		ACIDE PHOSPHORIQUE	ACIDE AZOTIQUE et ACIDE SULFURIQUE	EAU RÉGALE + SOUDE CAUSTIQUE	
1,330	1,340				1,340
Verdâtre	Masse blanche fluide	Verdâtre	Orangé	—	Masse blanche fluide
—	Masse blanche solide	—	Orangé pâle	—	Masse blanche épaisse
—	Masse blanche liquide	—	Brun foncé	—	Masse visqueuse jaune-blanc
Rouge	Masse rose fluide	—	Jaune pâle	—	Masse rose fluide
Rouge foncé	Masse rouge solide	Brun jaune	Brun foncé	Jaune	Masse orangée visqueuse
<i>Idem</i>	Masse rouge fluide surnageant une liqueur brune	—	Vert devenant rouge foncé	<i>Idem</i>	Masse orang. surnageant une liqueur brune
—	Masse blanche visqueuse	—	Rouge brun	—	Masse visqueuse rouge pâle
Vert brun	Masse visqueuse brune	Vert	Vert tirant sur le noir	Vert	Masse brune visqueuse
Vert devenant brun	Masse jaune fluide	Brun verdâtre	<i>Idem</i>	Vert jaune	Masse fluide orangée
Jaune pâle	Masse fluide	—	Brun	—	Masse fluide brune
Brun pâle	Masse fluide blanche	—	<i>Idem</i>	Jaune pâle	Masse visqueuse brun-jaune
Rouge	Masse fluide	Rouge foncé	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	Masse fluide orangée
<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	Jaune	<i>Idem</i>

la diminution trouvée, multipliée par 20, indique la teneur centésimale en huile de résine. Pour doser les *huiles minérales*, Thompson saponifie l'huile à essayer avec la solution alcoolique d'un alcali caustique (5 gr. d'huile, 2 gr. d'alcali et 25 C. C. d'alcool à 90 pour 100). Le savon est ensuite mélangé avec du sable, l'alcool est évaporé au bain-marie à une température ne dépassant pas 50° et le résidu est lavé avec de l'esprit de pétrole. De l'extrait on élimine l'esprit de pétrole par évaporation à 50°; le résidu représente l'huile minérale.

On rencontre quelquefois dans les huiles de l'*acide sulfurique*, du *plomb* et de l'*alun*, qui ont été employés pour le raffinage et qui, une fois celui-ci effectué, ont été éliminés incomplètement. Pour reconnaître le premier, on agite fortement l'huile avec de l'eau distillée, on laisse déposer, on décante l'huile et l'on ajoute du chlorure de baryum; en agitant avec de l'acide acétique et quelques gouttes d'acide azotique, puis ajoutant de l'hydrogène sulfuré, on découvrira le plomb; enfin, pour trouver l'alun, on agite avec de l'eau additionnée d'un peu d'acide azotique, on évapore la solution aqueuse et on la mélange avec de l'ammoniaque.

Falsifications des huiles et des graisses les plus importantes.

Huile de colza. — L'huile de colza est maintenant très souvent falsifiée avec de l'*huile de résine*. Cette dernière peut, comme on l'a déjà dit, être reconnue

à sa facile solubilité dans l'alcool. On falsifie aussi l'huile de colza avec les huiles de poisson, plus rarement avec l'huile de lin. Si l'on fait tomber sur une soucoupe en porcelaine 15 à 20 gouttes de l'huile à essayer et si on les mélange avec 1 goutte d'acide sulfurique à 66° Baumé, l'huile de colza donne une aréole brun verdâtre, au milieu de laquelle se trouvent quelques stries brun clair; si l'on agite, toute la masse devient immédiatement bleu verdâtre, et ensuite brunâtre après addition de 5 ou 6 volumes d'acide. Si l'huile de colza renferme de l'huile de poisson, elle présente une coloration rouge augmentant rapidement et en même temps le liquide est animé d'un mouvement particulier; si l'on agite, l'huile de poisson rougit plus rapidement et devient ensuite violette. On peut encore reconnaître facilement jusqu'à 10 pour 100 d'huile de poisson dans l'huile de colza au mélange de la coloration rouge avec la coloration bleu vert. Si l'on agite 5 volumes d'huile de colza avec 1 volume de lessive de soude à 1,54 de densité, on n'obtient qu'une crasse blanche, s'il n'y a ni huile de poisson, ni huile de chènevis, ni huile de lin.

[Pour découvrir la présence d'autres huiles dans l'huile de colza, *Laurot* se sert d'un oléomètre spécialement construit pour cet usage et qui est basé sur ce fait qu'à la température de 100° les huiles n'ont pas la même densité et offrent entre elles des différences facilement appréciables. L'oléomètre à chaud de *Laurot* consiste en un petit aréomètre à tige graduée très fine, dont le zéro correspond au point où il s'enfonce dans l'huile de colza pure chauffée à 100°; il y a 200 degrés au-dessous de zéro et 25 au-dessus. L'instrument s'enfonce :

Dans l'huile de lin chauffée à 100°	à 210°
— d'œillette —	à 124°
— de poisson —	à 85°
— de chènevis —	à 136°

Il résulte de là que si l'huile de colza soumise à l'essai est mélangée avec l'une ou l'autre de ces huiles, l'ascension de l'aréomètre fera reconnaître immédiatement la fraude. Pour faire un essai, on verse l'huile dans un cylindre en fer-blanc, qu'on chauffe au bain-marie, et lorsque l'eau de ce dernier est en ébullition, lorsque par conséquent la température de l'huile est à 100°, on plonge l'oléomètre dans celle-ci, puis on lit le degré où l'instrument s'enfonce, et à l'aide de la table qui accompagne l'appareil on trouve la quantité d'huile étrangère correspondant au degré lu. L'huile de suif étant plus légère que l'huile de colza (l'oléomètre s'y enfonce jusqu'à 25° et au-dessus), les indications fournies par l'oléomètre sont inexactes, lorsqu'on a affaire à une huile de colza additionnée d'acide oléique du commerce (huile de suif), dont l'odeur repoussante trahit toujours la présence.]

Huile d'olives. — L'huile d'olives est exposée à de très nombreuses falsifications, qui sont généralement difficiles à découvrir. La falsification avec l'huile de sésame est la plus fréquente. Parmi les nombreuses méthodes qui ont été proposées pour l'essai de l'huile d'olive, nous ne pouvons mentionner ici que les plus importantes. *Calvert* mélange à volumes égaux de l'acide azotique à 1,33 et de l'acide sulfurique à 1,845, puis il ajoute 1 volume de ce mélange à

5 volumes de l'huile. Il n'y a que les huiles d'olive, d'œillette et de noix qui ne se colorent pas au contact de ce réactif; c'est pourquoi on peut reconnaître toute autre huile ajoutée à ces dernières, notamment l'huile de sésame, qui devient verte. On pourrait de cette façon découvrir jusqu'à 10 pour 100 d'huile de sésame dans l'huile d'olive. Pour trouver l'huile de sésame, *E. Baudouin* agite vivement pendant quelques minutes $\frac{2}{5}$ d'huile avec $\frac{1}{5}$ d'acide chlorhydrique à 22° Baumé, dans lequel il a dissous préalablement $\frac{1}{2}$ à 1 décigramme de sucre, et laisse ensuite déposer. L'acide chlorhydrique se sépare et se colore peu à peu en rose, et avec d'autant plus d'intensité qu'il y a plus d'huile de sésame; si la proportion de cette dernière dépasse 10 pour 100, l'huile prend la même coloration. L'huile d'arachide, mélangée avec l'huile d'olive, dépose dès la température de 8° des grumeaux ayant l'aspect du sable, tandis que l'huile d'olive pure ne donne des grumeaux qu'à 4°. L'huile d'œillette et l'huile de coton peuvent être reconnues dans l'huile d'olive à l'élévation de température qui se produit après mélange avec de l'acide sulfurique concentré.

Pour reconnaître si l'huile d'olive est pure et si elle convient pour la teinture en rouge ture, *E. Kopp*¹ indique le procédé suivant, qui est une modification de celui de *Poutet* (1819), et qui repose sur la transformation rapide et complète de l'oléine de l'huile d'olive en élaidine solide et incolore. Dans un verre à expériences on verse 5 volumes de l'huile à essayer et ensuite 1 volume d'acide azotique ordinaire à 36-40° Baumé. Ce dernier tombe immédiatement au fond. On ajoute maintenant quelques petits morceaux de fil de cuivre ou de la tournure de cuivre. Il se dégage du bioxyde d'azote, qui se dissout d'abord dans l'aide azotique et donne lieu à la formation d'acide azoteux. Les bulles gazeuses traversent en quantité de plus en plus grande la couche huileuse. A ce moment on mélange intimement, à l'aide d'une baguette de verre, l'huile avec l'acide coloré en bleu par de l'azotate de cuivre. Au bout de 5 à 6 minutes, on mélange de nouveau, puis on abandonne le tout au repos dans un lieu froid ou tout au moins pas trop chaud. De bonne huile d'olive pure se prend, au bout de 1 à 2 heures, en une masse blanche, solide, cassante, qui même au bout d'un long temps ne se colore pas en jaune foncé ou en brun jaune. Une huile d'olive falsifiée exige pour la solidification un temps beaucoup plus long, la masse est moins dure et moins solide, elle a souvent la consistance du beurre et au bout de 12 à 24 heures elle prend ordinairement une couleur sale.

[L'oléomètre de *Lefebvre* peut être employé avec avantage pour reconnaître la présence de petites quantités d'huile d'œillette et évaluer cette quantité. Cet instrument, plongé dans l'huile d'olive, marque 17° (9,170; voy. p. 590), tandis que dans l'huile d'œillette il marque 25° (9,250), ce qui fait une différence de 8°; il résulte de là que si l'huile d'olive soumise à l'essai marque par exemple 18°, on en conclura qu'elle a été additionnée de $\frac{1}{8}$ d'huile d'œillette = 12,5 pour 100; de même, si elle marque 19°, cela correspondra à $\frac{2}{8}$ ou 25 pour 100 d'huile d'œillette, et ainsi de suite, en comptant 12,5 pour 100 d'huile d'œillette par chaque degré au-dessus de 17°. On peut de la même manière déterminer la quantité d'huile de sésame dans l'huile d'olive, sachant que la première

¹ BOLLEY, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2° édit. française, p. 700.

marque 25° à l'oléomètre de *Lefebvre*, et que chaque degré au-dessus de 17 équivaut à $\frac{1}{8}$ (= 16,665 pour 100) d'huile de sésame.

L'*élaïomètre* imaginé par *Gobley* a été construit spécialement pour l'essai de l'huile d'olive falsifiée avec l'huile d'œillette. C'est un arcomètre lesté de façon qu'à 12°,5 (température ordinaire des caves à huile) il s'enfonce jusqu'en haut de sa tige dans l'huile d'olive et seulement un peu au-dessus de son réservoir cylindrique dans l'huile d'œillette. Le point supérieur correspondant à l'affleurement dans l'huile d'olive est marqué 50°, le point inférieur zéro et l'intervalle est divisé en 50 parties égales. Pour faire un essai avec cet instrument, on commence par le plonger dans l'huile à essayer jusqu'au bas de sa tige, on le retire ensuite et on le plonge de nouveau, en le laissant s'enfoncer de lui-même; puis lorsqu'il a cessé de descendre, on appuie légèrement avec le doigt sur l'extrémité de la tige, afin de le faire plonger d'un degré; s'il reste à ce degré sans remonter, on le fait plonger d'un second degré; il remonte alors, et quand il est bien immobile, on fait la lecture du degré, au-dessous de celui qui se trouve au sommet de la courbe que forme l'huile contre la tige. On double le degré lu; la différence pour arriver à 100° fait connaître immédiatement la proportion d'huile d'œillette contenue dans l'huile d'olive essayée. Si l'on trouve, par exemple, 45°, le double 90° retranché de 100 (100 — 90 = 10) représente 10 pour 100 d'huile d'œillette.

L'*élaïomètre* étant construit pour la température de 12°,5, il faut, si le thermomètre plongé dans l'huile essayée ne marque pas cette température, retrancher du degré lu ou y ajouter 5°,6 par chaque degré de température au-dessus ou au-dessous de 12°,5.]

Huile de lin. — L'huile de lin est fréquemment falsifiée avec de l'*huile de résine*, plus rarement avec de l'*huile de navette*. On découvre la première en agitant l'huile avec de l'alcool concentré, on reconnaît la seconde à l'élévation de température qui se produit lorsqu'on agite l'huile suspecte avec de l'acide sulfurique. Dans ce but, on mélange 9 parties d'acide sulfurique concentré avec une partie d'eau et on emploie pour 50 parties d'huile de lin 47 parties de ce mélange. En procédant ainsi, *Faist* et *Knauss* ont obtenu les résultats suivants :

	Degrés centigr.
Huile de lin pure.	75,0
— avec 5 pour 100 d'huile de navette	75,1
— 10 — —	71,2
— 15 — —	69,4
— 20 — —	67,5
— 25 — —	65,6
— 50 — —	65,7

Huile de poisson. — L'huile de poisson est souvent falsifiée avec de l'*huile de résine*. En faisant l'essai avec l'alcool, il ne faut pas oublier que les huiles de poisson renferment presque toujours des acides gras libres qui se dissolvent également dans l'alcool. Il faut par conséquent évaporer l'extrait alcoolique et essayer le résidu.

Cire d'abelles. — Elle serait souvent mélangée frauduleusement avec de la *farine de pois* ou de *haricots* et même avec de la *poudre de brique*. On trouve les farines en dissolvant la cire dans l'essence de térébenthine, qui laisse ces matières non dissoutes; on trouve la poudre de brique par incinération. Mais les substances avec lesquelles la cire est le plus fréquemment falsifiée sont les *résines*, les *graisses*, la *paraffine* et la *cire végétale*.

On peut facilement reconnaître les *résines* au résidu dur et friable que l'on obtient en faisant bouillir la cire avec quatre ou cinq fois son poids d'alcool, laissant refroidir, filtrant et évaporant le liquide filtré.

Le *suif*, mélangé avec la cire, peut être reconnu au goût que donne la substance lorsqu'on la mâche, si toutefois les proportions ne sont pas trop faibles. Les bougies de cire qui sont mélangées avec du suif dégagent, lorsqu'on les éteint, l'odeur de l'acroléine. D'après *Gottlieb*, la meilleure méthode pour découvrir le suif dans la cire consiste à rechercher la présence de l'acide oléique, en procédant de la manière suivante. Dans une capsule en argent ou en cuivre on saponifie, en agitant continuellement, 15 gr. de cire avec 90 à 100 gr. d'une lessive de potasse à 1,2 de densité; au bout d'une demi-heure il s'est produit une masse savonneuse, qu'on brasse encore pendant une heure environ et que l'on fait bouillir. On décompose le savon formé avec de l'eau froide et un peu d'acide sulfurique étendu, et l'on maintient le mélange continuellement en ébullition, jusqu'à ce que la cire qui surnage soit devenue claire et puisse être enlevée après le refroidissement. On fait fondre la couche de cire au bain-marie et, en remuant continuellement, on y ajoute de la litharge en poudre fine, jusqu'à ce que la masse n'en absorbe plus, ce que l'on reconnaît lorsqu'elle cesse de se décolorer. On introduit la masse contenant le savon de plomb dans un ballon que l'on peut boucher, on l'arrose avec de l'éther et on abandonne le tout pendant trois heures en ayant soin d'agiter fréquemment. On sépare ensuite par filtration la solution éthérée de la masse solide et on y recherche la présence de l'oléate de plomb. Si la cire a été mélangée avec 8 pour 100 au moins de suif, l'hydrogène sulfuré donne dans la liqueur un abondant précipité brun noir, et si la proportion du suif ne s'élève pas à plus de 5 pour 100, le réactif produit encore une coloration brune très évidente. Cependant, lorsqu'on soumet la cire pure au traitement précédent, une petite quantité d'oxyde de plomb est enlevée par l'éther, et le liquide est faiblement coloré par l'hydrogène sulfuré; comme cette circonstance pourrait induire en erreur, on doit conseiller d'agiter le liquide éthéré avec un peu d'acide chlorhydrique étendu, qui enlève le plomb, de décanter la couche d'éther, de laisser évaporer et de comprimer entre deux feuilles de papier collé la masse restée comme résidu; si la cire contenait du suif, la matière laisse sur le papier une tache de graisse qui ne se produit pas lorsqu'on a affaire à de la cire pure. On peut, après l'évaporation de l'éther, traiter par l'ammoniaque une autre partie du résidu et mélanger la solution avec du chlorure de calcium. Si la cire essayée est tout à fait pure, le liquide est à peine troublé; mais s'il y a seulement 5 pour 100 de suif, il se produit un précipité blanc.

Pour reconnaître l'*acide stéarique* dans la cire, *Vogel* recommande de dissoudre cette dernière dans le chloroforme. D'après les observations de ce chimiste, le

chloroforme décompose la cire à la température ordinaire en deux corps, dont l'un est mou, visqueux et facilement soluble, et l'autre reste au-dessous; la cire renferme 25 pour 100 du premier et 75 pour 100 du second. Comme le suif et l'acide stéarique se dissolvent également rapidement et complètement dans le chloroforme à la température ordinaire, on peut de cette façon déterminer la quantité du suif et de l'acide stéarique dans la cire falsifiée. A cet effet, on agite dans un petit flacon bouché une partie de la cire divisée aussi finement que possible avec 6 à 8 parties de chloroforme, on filtre et on pèse le résidu. Si le poids du résidu est égal aux trois quarts de celui de la cire essayée, celle-ci est pure; si le poids est plus petit, ce qui manque représente l'acide stéarique ou le suif; enfin, s'il est plus grand, la cire renferme d'autres substances étrangères.

On peut ajouter à la cire les trois quarts de son poids de paraffine sans beaucoup changer son aspect, mais, suivant *Landolt*, on découvre facilement la paraffine au moyen de l'acide sulfurique fumant, qui carbonise la cire, mais attaque à peine la paraffine. *R. Wagner* détermine le poids spécifique de la cire; s'il dépasse 0,961, la cire n'est pas falsifiée. A cet effet, il dépose un échantillon de la cire sur de l'alcool à 0,961 de densité; s'il flotte sur le liquide, il faut rechercher la paraffine; s'il s'enfonce, la cire n'est pas falsifiée.

Une addition de plus de 5 pour 100 de *cire du Japon* à la cire d'abeilles rend celle-ci beaucoup plus cassante.

Ed. Donath a publié sur l'*analyse de la cire* un travail complet, dans lequel il donne une *marche systématique* pour cette analyse¹.

2. STÉARINE.

Matières premières. (*Matières grasses, acide sulfurique et chaux*). — L'essai des *matières grasses* est effectué d'après les méthodes qui viennent d'être décrites, celui de la *chaux* et de l'*acide sulfurique* d'après les procédés indiqués dans les Chapitres XI et VIII.

[*Suif*. — Pour l'essai des suifs destinés à la fabrication des bougies stéariques (ou des chandelles), on se borne généralement à la détermination de leur *richesse en acides stéarique et oléique*. On peut suivre, dans ce but, le procédé indiqué par *Dalican* et *F. Jean*, ou celui plus récent de *F. David*.

Procédé de Dalican et Jean. — Sur chaque pain ou dans chaque fût on prélève 10 gr. environ de suif, puis on réunit en un seul, par fusion, les différents échantillons. De l'échantillon moyen ainsi formé on chauffe 50 gr. jusqu'à 200° environ dans une capsule émaillée d'un litre 1/2 de capacité. Sur la masse fondue, retirée du feu, on verse, en agitant vivement à l'aide d'une spatule, un mélange de 40 C. C. de lessive de soude caustique à 56° B. avec 50 C. C. d'alcool à 95°; on continue d'agiter jusqu'à ce que la matière se soit prise en masse. On ajoute ensuite un litre d'eau, on fait bouillir pendant 50 minutes, puis on verse, par petites portions, 60 C. C. d'acide sulfurique à 25° B. On continue l'ébullition jusqu'à ce que les acides gras devenus libres surnagent le liquide aqueux; on enlève alors toute

¹ *Wagner*, Jahresbericht, 1872, p. 857.

l'eau à l'aide d'une pipette, puis on décante les acides gras dans une soucoupe.

Avec les acides gras ainsi isolés on remplit aux deux tiers un tube de 10 à 12 cm. de longueur sur 3 cm. de diamètre, puis on chauffe en ayant soin de ne pas dépasser la température nécessaire pour la fusion des acides. Lorsque la fusion est complète, on suspend le tube dans un flacon à l'aide d'un bouchon et on plonge dans la masse fondue un thermomètre divisé en cinquièmes de degré et suspendu lui-même à un support. Lorsque la matière commence à se solidifier au bas du tube, on observe attentivement le thermomètre. Lorsque la cristallisation a gagné le tour du tube, on agite légèrement les acides gras en imprimant au thermomètre un mouvement circulaire, trois fois à droite, trois fois à gauche. Si l'on a pris note du degré que marquait le thermomètre avant l'agitation, on remarque après celle-ci que le mercure est descendu de plusieurs fractions de degré, puis il remonte rapidement au-dessus du premier point noté, pour y rester stationnaire au moins 10 minutes. C'est ce dernier degré qui est pris pour le point de fusion des acides gras. On répète l'essai deux ou trois fois, et en consultant le tableau suivant, on trouve immédiatement la quantité d'acides stéarique et oléique renfermée dans le suif soumis à l'essai.

DEGRÉS du thermomèt.	ACIDE STÉARIQUE p. 100	ACIDE OLÉIQUE p. 100	DEGRÉS du thermomèt.	ACIDE STÉARIQUE p. 100	ACIDE OLÉIQUE p. 100
40,0	55,15	59,85	45,5	52,25	42,75
40,5	56,10	58,90	46,0	55,20	41,80
41,0	58,00	57,00	46,5	55,10	59,90
41,5	58,95	56,05	47,0	57,95	57,05
42,0	59,90	55,10	47,5	58,90	56,10
42,5	42,75	52,25	48,0	61,75	55,25
43,0	43,70	51,30	48,5	66,50	28,50
43,5	44,65	50,35	49,0	71,25	25,75
44,0	47,50	47,50	49,5	72,20	22,80
44,5	49,40	45,60	50,0	75,05	19,95
45,0	51,30	43,70			

Procédé de J. David. — Si dans une solution alcoolique d'acide oléique on verse goutte à goutte de l'acide acétique, il arrive un moment où, subitement, l'acide oléique se sépare complètement. Ainsi, quand, à la température de 15°, on dissout 1 C. C. d'acide oléique dans 5 C. C. d'alcool à 95° et qu'on laisse tomber goutte à goutte dans la liqueur un mélange à volumes égaux d'eau et d'acide acétique cristallisable, la séparation de l'acide oléique, qui n'a pas même commencé par une addition de 2,2 C. C. d'acide acétique, est complète par 2,5 C. C., c'est-à-dire une différence de $\frac{1}{22}$. Mais il n'en est plus de même de la dissolution alcoolique d'acide stéarique; sitôt, en effet, qu'on ajoute de l'acide acétique, le précipité commence dès la première goutte. En outre, l'acide stéarique, qui est insoluble dans le mélange d'alcool et d'acide acétique, reste également insoluble quand le mélange contient de l'acide oléique. Telles sont les

réactions sur lesquelles repose le procédé imaginé par *David* et décrit par lui de la manière suivante¹ :

Opérations préliminaires. — 1° Dans un flacon on mélange 1 litre d'acide acétique cristallisable avec 1 litre d'eau; 2° On verse dans un tube gradué en dixièmes 1 C. C. d'acide oléique pur, puis 3 C. C. d'alcool à 95°, enfin 2,2 C. C. d'acide acétique, en opérant à la température de 15°; jusque-là rien ne doit se précipiter; mais si, ajoutant 0,1 C. C. d'acide acétique, il se forme un trouble, et si sur le mélange d'alcool et d'acide acétique il surnage 1 C. C. d'acide oléique, on est certain que la liqueur est bonne; sinon on varie les proportions jusqu'à ce qu'on soit arrivé à saisir la précipitation dans la limite de 0,1 C. C. d'acide acétique; 3° Le but atteint, on mélange l'alcool et l'acide acétique dans les proportions indiquées par l'essai préliminaire, par exemple 500 C. C. d'alcool pour 220 C. C. d'acide; 4° On ajoute en outre au mélange acéto-alcoolique 1 ou 2 gr. d'acide stéarique bien pur et coupé en petits morceaux. On conserve le liquide dans une fiole à jet, dont on garnit l'orifice inférieur du tube d'écoulement avec un petit morceau d'éponge, afin d'avoir toujours un liquide clair et privé d'acide stéarique non dissous; de plus, dans les temps de repos, il faut avoir soin de maintenir bien bouchés les deux tubes de la fiole à jet, afin de prévenir l'évaporation partielle de l'alcool.

Essai. — Dans un petit tube éprouvette très mince et fermé à l'émeri, on pèse 0,950 gr. des acides gras provenant de la saponification du suif à essayer et réduits en pelures excessivement minces. On verse ensuite 15 C. C. du mélange acéto-alcoolique, on agite à plusieurs reprises et l'on abandonne le tube à lui-même pendant 24 heures dans une cave à la température de 15° au plus. Au bout de ce temps, l'acide oléique étant entièrement dissous, on jette la masse sur un petit filtre dont l'entonnoir est rodé et fermé par une plaque de verre. On lave l'acide stéarique qui reste sur le filtre avec le mélange acéto-alcoolique et, en remplissant trois fois de suite le filtre, on est sûr que l'acide stéarique est parfaitement lavé et débarrassé d'acide oléique. Avec de l'eau froide projetée à l'aide d'une fiole à jet à tube très effilé, on débarrasse alors le filtre de tout l'acide stéarique qu'il contient et on le recueille dans une capsule de platine tarée. On chauffe ensuite la capsule au bain-marie, et quand l'acide stéarique est rassemblé à la surface de l'eau en une couche huileuse, on laisse refroidir. On soutire l'eau qui reste sous la matière solide, et l'on dessèche complètement l'acide stéarique dans une étuve à 100° ou mieux dans le vide. On pèse, et la différence de poids avec celui de la capsule vide donne immédiatement et sans calcul la quantité pour 100 d'acide stéarique contenu dans 95 d'acide gras et par conséquent dans 100 parties de suif.

Il est quelquefois nécessaire de déterminer aussi l'humidité et les impuretés que peuvent contenir les suifs.

Humidité. — On chauffe à 110 ou 115° dans une capsule en porcelaine tarée 50 gr. de la substance; quand il ne se produit plus de crépitation, on retire la capsule du feu, on la laisse refroidir dans l'exsiccateur et on la pèse.

Impuretés. — Pour déterminer les impuretés (débris de membranes, matières

¹ *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1416, 1878.

albumineuses, kaolin, sulfate de calcium ou de baryum, résines, substances amylacées, etc.), on épuise 10 gr. de suif par le sulfure de carbone, en recueillant sur un filtre desséché à 100° et taré les substances non dissoutes; on lave celles-ci sur le filtre avec du sulfure de carbone, jusqu'à ce que ce dernier, en s'évaporant, ne laisse plus de résidu; enfin on pèse le filtre après dessiccation à 100°.]

Fabrication. — L'opération de la saponification a besoin d'être contrôlée, parce que, aussi bien dans la saponification dite acide que dans la saponification en autoclave (sous pression) avec de faibles proportions de chaux, des quantités plus ou moins grandes de graisses neutres échappent facilement à la décomposition, et les graisses neutres qui restent alors dans les acides gras peuvent, dans les opérations subséquentes, occasionner des pertes. Afin de pouvoir prélever des échantillons, on munit les autoclaves d'un petit robinet latéral. Si l'on a, par exemple, saponifié avec 3 pour 100 de chaux, on fait d'abord bouillir 50 gr. des échantillons prélevés avec 3 gr. d'acide sulfurique à 66° B., préalablement étendus avec 25 gr. d'eau, et ensuite avec de l'eau pure. Des acides gras ainsi extraits on dissout 10 gr. au bain-marie dans 500 gr. d'alcool à 96 pour 100, en se servant de flacons ordinaires avec col pas trop étroit. La dissolution achevée, on ferme les flacons avec un bouchon et on les laisse refroidir. Les graisses neutres se séparent alors sous forme de flocons, et on peut alors, avec un peu d'habitude, évaluer d'après le volume du précipité la quantité des graisses neutres. On peut aussi effectuer très rapidement une détermination quantitative, et à cet effet filtrer, laver avec l'éther et évaporer la solution étherée dans une petite capsule tarée. Bien que les résultats obtenus en procédant comme il vient d'être dit ne soient qu'approximatifs, parce que les graisses neutres se dissolvent en quantité encore assez grande dans l'alcool fortement chargé d'acides gras, et que la température n'est pas sans influence sur la séparation des graisses neutres, la méthode donne cependant des résultats très utiles, si l'on opère toujours dans les mêmes conditions et si l'on emploie une grande quantité d'alcool¹. Dans la *saponification acide*, on procède de la même manière, mais en supprimant l'ébullition des essais avec l'acide sulfurique étendu.

Produits. Stéarine. — On essaie ce *produit principal* des fabriques de stéarine en déterminant son point de fusion d'après l'une des méthodes indiquées précédemment. [Le procédé de *J. David*, décrit à propos de l'essai du suif (p. 603), convient aussi pour celui de la stéarine.]

Comme la stéarine est quelquefois mélangée avec des *graisses neutres*, notamment avec de l'*huile de coco*, ainsi qu'avec de la *paraffine*, il faut également diriger son attention sur ces substances. Cependant, lorsque la proportion de celles-ci ne dépasse pas une certaine mesure, il est souvent impossible d'indiquer avec certitude s'il y a falsification, parce que la stéarine peut contenir de petites quantités de graisses neutres ainsi que d'hydrocarbures analogues à la paraffine; la présence des graisses neutres est due à une saponification incomplète, et on rencontre des hydrocarbures lorsque la stéarine a été obtenue par saponification acide et distillation. Pour trouver les *graisses neutres*, on dissout la substance dans l'alcool bouillant en procédant comme il a été dit à propos du

¹ Voyez FRANZ NITSCHE, *Dingl. pol. Journ.*, t. CCXX, p. 459.

contrôle de la saponification ; la *paraffine* ainsi traitée n'est pas saponifiée.

Oléine (*acide oléique*). — On distingue dans le commerce l'*oléine saponifiée* et l'*oléine distillée*, qui est moins chère que la première. Pour *distinguer ces deux sortes*, on recommande de traiter un échantillon par l'acide azoteux ; l'acide oléique saponifié doit devenir solide par suite de formation d'acide élaidique, ce qui n'a pas lieu avec l'acide distillé. Nous devons cependant faire remarquer qu'actuellement la distinction de ces deux acides a perdu toute son importance, parce que maintenant une grande partie de l'oléine dite saponifiée qui se rencontre dans le commerce est de l'oléine cristallisée, qui ne diffère en rien de celle obtenue par saponification calcaire. Si l'oléine distillée est tombée en discrédit, cela tient à ce que autrefois, lorsqu'on traitait les graisses pendant longtemps avec de grandes quantités d'acide sulfurique concentré, on trouvait toujours dans le produit de la distillation de grandes quantités de combinaisons non saponifiables. On rencontre même encore aujourd'hui dans le commerce des oléines distillées qui renferment de grandes quantités de combinaisons non saponifiables. De pareilles oléines ont naturellement peu de valeur pour la fabrication des savons et ordinairement elles ne sont désignées que sous le nom d'oléines distillées. La meilleure manière d'essayer l'oléine consiste à déterminer sa teneur en combinaisons non saponifiables. On procède à cet effet exactement comme il a été dit à propos de la recherche des huiles minérales dans les matières grasses. Au lieu de mélanger le savon avec du sable comme le fait *Thompson*, on peut, après évaporation de l'alcool au bain-marie, le dissoudre dans l'eau bouillante, et les hydrocarbures qui peuvent être présents restent alors non dissous.

Glycérine. — Les fabriques de stéarine livrent au commerce la glycérine concentrée à 24-30° Baumé et colorée en brun plus ou moins foncé. Il faut y rechercher la chaux, l'acide sulfurique et le chlore, et en outre déterminer si elle est facile à décolorer par le noir animal.

3. GLYCÉRINE.

Généralités. — Le raffinage de la glycérine est effectué soit par traitement de celle-ci par le noir animal (*glycérine raffinée*), soit par distillation au moyen de la vapeur d'eau surchauffée (*glycérine distillée*). Indépendamment des glycérines distillée et raffinée, on rencontre aussi dans le commerce des sortes *demi-raffinées*, que l'on obtient généralement en ne laissant la glycérine en contact avec le noir animal que pendant un temps très court, ou bien, comme cela se pratique quelquefois, en précipitant partiellement la matière colorante par l'acétate de plomb. On a déjà dit précédemment comment doit être effectué l'essai de la *glycérine brute*.

Produit. — Il faut rechercher dans la glycérine purifiée la chaux, l'acide sulfurique et le chlore, et essayer son goût et son odeur. La glycérine *rafinée* contient toujours au moins des traces des substances que l'on vient de nommer ; mais la glycérine *distillée* chimiquement pure ne doit être troublée ni par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammonium ni par l'acide azotique et l'azotate d'argent ; ne outre, frottée entre les mains, elle ne doit dégager aucune odeur et ne pas se colorer lorsqu'on y ajoute de l'azotate d'argent.

Plusieurs auteurs avancent que la glycérine est fréquemment mélangée avec du sucre, mais je n'ai jamais rencontré dans ma longue pratique une pareille falsification, de laquelle nous pouvons douter en présence du prix actuel de la glycérine. Pour rechercher le sucre, on pourrait se servir de la méthode optique ou bien agiter la substance avec du chloroforme, dans lequel les sucres de canne et de raisin sont insolubles et se déposent sous forme cristalline, tandis que, d'après l'observation de *Wittstein*, la glycérine doit d'abord se disséminer dans le chloroforme, puis surnager celui-ci.

Dans les glycérines *demi-raffinées* il faut rechercher le plomb.

La glycérine est souvent mélangée avec de l'eau, ce qui abaisse son poids spécifique; on peut, par conséquent, en déterminant ce dernier p , calculer la proportion d'eau x contenue dans la glycérine essayée, à l'aide de la formule :

$$x = \frac{100 (p - 1,266)}{p (1,000 - 1,266)}.$$

On peut aussi trouver immédiatement, sans calcul, au moyen de la table suivante, dressée récemment par *W. Lenz*¹, à quelle teneur en glycérine pure correspond le poids spécifique à 12-14° du liquide soumis à l'essai :

POIDS spécifique	GLYCÉRINE p. 100	POIDS spécifique	GLYCÉRINE p. 100	POIDS spécifique	GLYCÉRINE p. 100	POIDS spécifique	GLYCÉRINE p. 100
1,2691	100	1,1999	74	1,1265	48	1,0553	22
1,2637	98	1,1945	72	1,1210	46	1,0498	20
1,2584	96	1,1889	70	1,1155	44	1,0446	18
1,2531	94	1,1826	68	1,1100	42	1,0398	16
1,2478	92	1,1764	66	1,1045	40	1,0349	14
1,2425	90	1,1702	64	1,0989	38	1,0297	12
1,2372	88	1,1640	62	1,0934	36	1,0245	10
1,2318	86	1,1582	60	1,0880	34	1,0196	8
1,2265	84	1,1550	58	1,0825	32	1,0147	6
1,2212	82	1,1480	56	1,0771	30	1,0098	4
1,2159	80	1,1450	54	1,0716	28	1,0074	5
1,2106	78	1,1375	52	1,0665	26	1,0049	2
1,2042	76	1,1320	50	1,0608	24	1,0025	1

Lenz a également donné une table des indices de réfraction des solutions de glycérine de différentes concentrations²; ces indices peuvent être facilement déterminés à l'aide du réfractomètre de *Abbe*, et ils permettent de trouver à 0,5 pour 100 près la richesse en glycérine des solutions aqueuses de ce corps.]

¹ *Zeitschrift für anal. Chemie*, t. XIX, p. 297.

² *Ibid.*

4. SAVONS.

Matières premières. (*Matières grasses, acide oléique, résine et alcalis*). — Dans les grandes fabriques de savon l'essai des *alcalis* est maintenant effectué presque toujours par voie alcalimétrique (voy. p. 482). Dans les savonneries allemandes on n'a pas coutume d'essayer les *matières grasses*; mais il n'en est pas ainsi dans les grandes fabriques de Marseille, qui presque toutes possèdent des laboratoires de chimie. L'essai est effectué d'après les méthodes indiquées pages 590 et suivantes.

Fabrication. — Le produit intermédiaire de la fabrication des savons (les *lessives*) est essayé à l'aide de l'aréomètre, ou bien aussi en y ajoutant une goutte d'acide, pour savoir si les lessives contiennent encore beaucoup d'acide carbonique. La *fabrication* elle-même n'est nulle part contrôlée par des réactions chimiques; le contrôle se fait plutôt au moyen d'essais tout à fait empiriques.

Produit. — On distingue les *savons* du commerce en *savons de potasse* ou *savons gras* et en *savons de soude* ou *savons durs*. Ces derniers sont des *savons à grains* ou des *savons gélatineux* (ou amorphes). Les savons gélatineux contiennent ordinairement plus d'eau que les savons à grains, et ils peuvent absorber plus facilement et en plus grande quantité des matières étrangères. D'après la nature des éléments carburés qui entrent dans la composition de ces savons, on peut les partager en deux groupes : les *savons de matières grasses* et les *savons de résine*; cependant on ne rencontre jamais de savons de résine purs, parce que dans les savons on ne remplace jamais qu'une partie de la matière grasse par de la résine.

Les savons sont souvent *falsifiés*; par cette raison et aussi parce que plusieurs branches d'industrie exigent que les savons qu'elles emploient satisfassent à certaines conditions, ces produits sont fréquemment essayés. Dans l'essai d'un savon on a à considérer :

1° La teneur en eau, 2° la proportion de l'acide gras par rapport à celle de l'alcali, 3° la nature de l'alcali et de l'acide gras ou de la résine, 4° les substances étrangères organiques ou inorganiques ajoutées avec intention.

Détermination de la teneur en eau. — Il faut avant tout avoir soin de prendre un échantillon moyen exact. La teneur en eau des parties extérieures étant plus faible que celle des parties intérieures, on pratiquera dans les pains de savon dur des sections transversales sur lesquelles on prélèvera des tranches minces, et si l'on a affaire à des savons mous on prendra les échantillons au milieu du tonneau. Pour déterminer la teneur en eau, on coupe ensuite le savon dur sous forme de petites écailles très minces, que l'on dessèche à 110°. Il est à remarquer que le savon ne perd que difficilement les dernières portions d'eau et attire de nouveau très rapidement l'humidité. C'est pourquoi beaucoup de chimistes préfèrent déterminer la teneur en eau indirectement.

On a aussi proposé de saler le savon. On introduit l'échantillon pesé dans une solution saturée de sel marin et l'on chauffe à l'ébullition. Le savon se prend en une masse solide pauvre en eau, qui peut être pesée après dessiccation complète.

La perte de poids fait connaître la teneur primitive en eau, ainsi que la quantité de presque toutes les substances étrangères. La deuxième méthode est encore moins exacte que la première, parce que la manière dont se comportent les différents savons au contact de la solution de sel est extrêmement variable.

*Détermination de la teneur en acide gras*¹. — Afin que l'échantillon à essayer se rapproche le plus possible de la composition moyenne sous le rapport de sa richesse en eau, on en prélève une partie dans l'intérieur du pain, qui renferme plus d'humidité, et l'on prend l'autre partie sur les bords qui sont plus secs; on introduit 6 à 10 gr. de l'échantillon ainsi composé dans une capsule en porcelaine, on ajoute 120 à 180 gr. d'acide sulfurique étendu de 12 volumes d'eau et l'on chauffe jusqu'à ce que l'acide gras flotte à la surface sous forme d'un liquide clair. L'acide gras des savons d'huile se sépare plus rapidement que celui des savons de suif, en outre le premier est très difficile à isoler sans perte du liquide qu'il surnage, parce qu'il se solidifie incomplètement. On rend l'opération plus facile en ajoutant 6 à 10 gr. de cire blanche bien desséchée et exactement pesée, ou bien de l'acide stéarique, que l'on fait fondre avec l'acide gras. Après le refroidissement, la masse se présente sous forme d'un gâteau solide et cohérent, qu'à l'aide d'une spatule on peut facilement séparer du liquide et de la paroi de la capsule. On place le gâteau sur un filtre et on le lave à l'eau distillée, tant que celle-ci enlève de l'acide sulfurique, c'est-à-dire tant qu'elle réagit en présence du chlorure de baryum. On dessèche le gâteau d'acide gras en le plaçant sous une cloche à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique (il vaut mieux, bien que cela ne soit pas absolument nécessaire, opérer dans le vide), jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de perte de poids. Du poids total du gâteau on retranche d'abord celui de la cire ou de l'acide stéarique, le reste représente l'hydrate du ou des acides gras, si l'on n'avait pas affaire à un savon de résine. Les hydrates des acides stéarique, palmitique et oléique renferment à peu près la même quantité d'eau et pour l'objet qui nous occupe on peut admettre la proportion de 3,25 pour 100 comme suffisamment exacte. Du poids trouvé on retranche par conséquent 3,25 pour 100, et le reste est indiqué comme acide gras dans la représentation du résultat de l'analyse (dans un grand nombre d'analyses de savons on ne retranche pas l'eau et l'on indique les acides gras sous forme d'hydrates; c'est une circonstance à laquelle il faut faire attention pour l'interprétation des résultats).

L'addition de cire ou d'acide stéarique empêche que l'on puisse examiner les propriétés de l'acide gras séparé. Mais en déterminant le point de fusion de celui-ci, on peut obtenir quelques renseignements au sujet de sa nature et de son origine. Cette détermination offre de l'intérêt lorsque, par exemple, il s'agit de déterminer si deux échantillons de savon sont semblables ou différents. Il faut par conséquent, pour pouvoir effectuer cette *détermination du point de fusion*, décomposer une nouvelle quantité de savon avec un acide, séparer les acides gras et déterminer leur point de fusion d'après l'une des méthodes indiquées précédemment.

Un procédé de détermination de la teneur en acide gras, moins exact, mais

¹ BOLLEY, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^e édit. française, p. 770.

suffisant pour les cas ordinaires, a été proposé par *Büchner*. Ce dernier mesure la couche de la graisse séparée au lieu de la peser. Il se sert dans ce but d'un petit ballon muni d'un long col pas trop large et portant une échelle divisée de bas en haut en cinquièmes de centimètre cube. Il introduit dans ce vase 1 loth (= 15,60 gr.) de savon, puis de l'acide chlorhydrique étendu, et il chauffe. Lorsque la décomposition est complète, il verse de l'eau tiède jusqu'à ce que la limite entre les couches d'eau et d'acide gras arrive à se trouver sur le point zéro de l'échelle ou un peu au-dessus ; après qu'on a laissé refroidir à la température de l'appartement, on lit la hauteur de la couche d'acide gras. La connaissance du volume des acides gras séparés a déjà une certaine importance pour la comparaison de la teneur en acides gras de différents savons ; mais le poids de ces acides peut aussi être déterminé en multipliant le nombre des centimètres cubes que mesure la couche des acides par la densité de ceux-ci. Cette densité peut être considérée comme égale à environ 0,92 — 0,95, suivant la nature du corps gras employé. Il sera assez convenable de prendre 0,95 comme nombre moyen, parce que fréquemment les savons renferment des mélanges de graisses. En outre, *Büchner* admet que 100 kgr. de matière grasse donnent 155 kgr. de bon savon à grains et $\frac{1}{16}$ de glycérine. Si maintenant on a trouvé le poids des acides gras, on peut facilement calculer le poids de savon à grains qui lui correspond. *Büchner* a dressé la table suivante :

L'acide gras séparé de 1 loth (15,60 gr.) de savon mesure en centim. cub.	POIDS SPÉCIFIQUE moyen de l'acide gras	L'acide gras séparé pèse par conséquent en moyenne, en grammes	La matière grasse employée pour 100 kilogr de savon pèse	Le savon à grains contenu dans 155 parties en poids de savon pèse	100 parties en poids de savon contiennent en eau, lessive et glycérine non combinées au savon à grains	100 parties en poids de savon contiennent en savon à grains réel
1/2	0,95	0,46	5,43	4,85	97	3
5	»	4,65	51,3	48,5	69	31
6	»	5,58	57,56	58,2	65	37
7	»	6,51	45,82	67,9	57	45
8	»	7,44	50,08	77,6	51	49
9	»	8,37	56,34	87,5	44	56
10	»	9,3	62,6	97	38	62
11	»	10,23	68,86	106,7	32	68
12	»	11,16	75,12	116,4	26	74
13	»	12,09	81,58	126,1	20	80
14	»	13,02	87,64	135,8	15	87
15	»	13,95	93,9	145,5	1	93

Teneur en matière grasse (non saponifiée). — Il est difficile de décider avec une certitude complète si un savon renferme de la graisse non saponifiée, et il est encore moins facile d'en déterminer la quantité. On a avancé qu'un savon contient de la graisse libre lorsqu'il est gras au toucher, mais cela n'est pas exact, parce que, par exemple, des savons à grains parfaitement neutres dans

la préparation desquels on a fait entrer de l'huile de coton sont également gras au toucher.

D'après *Bolley*, on peut, dans le savon de soude, déterminer la graisse non saponifiée en le traitant par la benzine ou l'éther de pétrole, dans lesquels le savon est pour ainsi dire insoluble, tandis que la graisse non saponifiée s'y dissout. Le savon à essayer doit avoir été préalablement débarrassé, par dessiccation à 100°, de la majeure partie de son eau.

Les huiles volatiles employées pour le traitement du savon, telles qu'elles se rencontrent dans le commerce, doivent être d'abord rectifiées, et de la benzine de même que du naphte de pétrole, on n'emploie que la portion qui passe au-dessous de 85-86°; il faut faire attention, lors de l'évaporation subséquente au bain-marie, à ce que les éléments des huiles volatiles entrant en ébullition à une haute température ne restent pas, parce qu'ils augmenteraient le poids de la graisse extraite.

Dosage de l'alcali. — L'alcali du savon est la soude ou la potasse ou bien un mélange des deux.

Espèce de l'alcali. — Pour déterminer l'espèce de l'alcali, on sépare les acides gras d'une solution de savon et on essaie ensuite avec une solution alcoolique de chlorure de platine et à l'aide de la flamme.

Dosage des alcalis. — S'il n'y a qu'un seul alcali, on procède suivant la méthode alcalimétrique. On décompose le savon avec un excès d'acide normal, on laisse les acides gras se séparer et on titre ensuite avec un alcali caustique la quantité d'acide ajoutée en excès; la différence fait connaître la quantité d'acide employée pour la neutralisation du sodium du savon et, par suite, la quantité de l'alcali. Si la décomposition du savon par l'acide ne s'opère pas avec une facilité suffisante, on peut la favoriser en ajoutant un peu d'alcool, qui dissout le savon et le rend beaucoup plus facilement décomposable. Il faut s'abstenir de chauffer et surtout de porter à l'ébullition.

O. Meister préfère comme indicateur, dans l'essai alcalimétrique des savons, l'éosine au tournesol. Avec une couple de gouttes de solution étendue d'éosine la solution de savon prend une belle coloration rouge; sous l'influence d'un acide libre, la liqueur s'éclaircit et la décoloration est instantanée; on reconnaît la fin de la réaction avec une plus grande netteté que par la décoloration graduelle du tournesol.

S'il y a en même temps de la *potasse* et de la *soude*, et si la *quantité des deux alcalis* doit être déterminée, on dose dans un échantillon l'alcali total par l'alcalimétrie; on décompose un deuxième échantillon par l'acide chlorhydrique et dans la dissolution on dose le potassium par le chlorure de platine. On obtient le sodium en retranchant le potassium de l'alcali total.

Pour doser les alcalis, on peut aussi dans certaines circonstances procéder de la manière suivante. Dans un creuset en platine on introduit par petites portions le savon pesé, on brûle la matière organique en faisant attention que la masse ne s'élève pas au-dessus des bords du creuset et, après avoir fait tomber dans un gobelet de verre la cendre du creuset, on la traite d'après les règles de l'alcalimétrie.

Alcali libre, c'est-à-dire *potasse caustique* (hydroxyde de potassium), *soude*

caustique (hydroxyde de sodium) ou carbonates alcalins, qui pendant la saponification ne se sont pas combinés avec les acides gras. — On dissout dans l'eau distillée une quantité pesée de savon; la dissolution n'a pas besoin d'être tout à fait claire, mais ne doit pas contenir de grumeaux de savon. Dans cette liqueur on introduit par petites portions du sel marin solide; au contact du sel, le savon se coagule et se sépare, tandis que l'alcali qui n'était pas combiné reste dans la solution salée. On continue l'addition du sel marin jusqu'à ce que les dernières portions ne se dissolvent plus. On verse la solution de sel dans un gobelet de verre, on lave le savon avec de l'eau, on réunit l'eau de lavage à la solution saturée de sel et, après s'être assuré au moyen du papier de curcuma ou de tournesol rouge de la présence de l'alcali, on dose celui-ci par l'alcalimétrie.

Matières étrangères. — On mélange quelquefois les savons avec des substances pulvérulentes comme l'*acide silicique*, la *craie*, l'*argile*, l'*amidon*, etc. Tous ces corps forment un résidu insoluble lorsqu'on traite par l'alcool concentré le savon à essayer. En faisant bouillir ce résidu avec de l'eau, l'amidon se convertit en une solution épaisse (empois), et on le reconnaît, après le refroidissement, avec une goutte de teinture d'iode; la partie non dissoute, qui se compose de substances *minérales*, est essayée d'après les méthodes ordinaires. Les matières gélatineuses, comme l'*hydrate d'alumine*, l'*acide silicique gélatineux*, la *gélatine*, etc., restent également comme résidu du traitement par l'alcool bouillant. Après avoir décanté la solution savonneuse et épuisé le résidu par l'alcool, on peut avec de l'eau bouillante enlever la gélatine. La solution de celle-ci se prend en gelée par le refroidissement ou bien elle devient seulement plus épaisse; elle se trouble lorsqu'on y ajoute une infusion de noix de galle et, évaporée, elle laisse un résidu qui brûle en répandant une odeur animale empyreumatique.

La *silice* et l'*alumine* à l'état gélatineux se dissolvent dans l'acide chlorhydrique concentré. Lorsqu'on évapore la solution à sec à la température de 100°, l'acide silicique se sépare à l'état insoluble, tandis qu'en arrosant le résidu avec de l'eau distillée du chlorure d'aluminium entre en dissolution, et l'on peut dans celle-ci découvrir l'alumine.

Pour découvrir le *verre soluble* dans les savons, on décompose leur solution aqueuse par un acide. La silice se sépare au fond du liquide, tandis que l'acide gras flotte à la surface. On rassemble sur un filtre la gelée suspendue dans le liquide salin ou déposée au fond du vase, on la lave, on la dessèche, on la chauffe et on la pèse; on détermine ainsi la quantité de l'acide silicique, avec laquelle il est facile de calculer la teneur en silicate alcalin. — Les savons qui sont mélangés avec du verre soluble ne peuvent pas se dissoudre complètement dans l'alcool, parce que celui-ci enlève beaucoup d'alcali au silicate, et la plus grande partie de la silice à l'état gélatineux n'entre pas en dissolution.

Détermination de la teneur en résine. — En général, les savons de résine ne sont pas difficiles à distinguer des savons de graisse ou d'huile, parce que lorsqu'on les décompose la résine qui se sépare est suffisamment caractérisée. Mais il n'est pas aussi facile de découvrir une addition de résine dans des savons de graisse ou d'huile. D'après *Gottlieb*, on dissout le savon dans l'eau bouillante et on mélange la liqueur avec une dissolution de sulfate de magnésium; il se sépare du savon magnésien; on porte le tout à l'ébullition et l'on filtre bouillant. Le li-

quide filtré doit contenir la plus grande partie d'une combinaison soluble du magnésium avec la résine, tandis que la combinaison de l'acide gras avec le magnésium est insoluble. Dans le liquide filtré, on sépare la résine par ébullition avec de l'acide chlorhydrique. On ne doit regarder comme certaine la présence de la résine dans le savon, que si l'on peut régénérer cette substance avec ses propriétés naturelles. C'est pourquoi le trouble qui se produit par l'addition de l'acide chlorhydrique n'est pas un caractère suffisant. Mais il n'en est plus de même si l'on peut recueillir la résine sous forme de résidu, en agitant avec de l'éther le liquide bouilli avec l'acide chlorhydrique, enlevant l'éther par décantation et évaporant celui-ci.

Une autre méthode pour reconnaître la résine dans les savons a été indiquée par *Cailletet*. Si l'on agite un savon contenant de la résine avec de l'acide sulfurique et de l'essence de térébenthine, les acides gras se dissolvent dans l'essence de térébenthine, tandis que la résine se précipite en flocons qui se rassemblent sous l'essence de térébenthine sous forme d'une couche volumineuse.

[La méthode indiquée par *F. Jean*¹ est beaucoup plus exacte. On pèse 40 gr. de savon, on les dissout dans 100 C. C. d'eau distillée, puis on y ajoute un excès suffisant de lessive des savonniers, afin de précipiter le savon d'acide gras et une partie du savon de résine A; ce précipité, rassemblé sur un filtre, est lavé avec une solution de soude et laissé à part. On réunit les eaux mères à cette eau alcaline de lavage, le tout contenant une autre partie B du savon résineux. On porte le liquide à l'ébullition et on le sursature par l'acide sulfurique étendu, de façon à précipiter toute la résine du savon B; on la recueille sur un filtre taré. Les eaux mères acides sont ensuite saturées par du carbonate de sodium, puis évaporées à siccité. On reprend le résidu par de l'alcool concentré, qui dissout les *matières résinoïdes* et la *glycérine* du savon sans toucher aux sulfates. Il suffit alors de chasser cet alcool par évaporation, puis de reprendre le nouveau résidu par un peu d'eau, qui dissout la glycérine et laisse les matières résinoïdes. On fait alors dissoudre le premier précipité A dans l'eau bouillante et on précipite la solution qui en résulte par un léger excès de chlorure de baryum, de façon à transformer les savons à base de soude en savons barytiques insolubles. On recueille ces derniers sur un filtre, on les lave et on les dessèche à 100°. Puis on traite ce précipité mixte par l'éther, qui dissout le *résinate de baryte*, et laisse non dissous le savon barytique à acide gras. On évapore le liquide étheré et l'on traite le résidu par l'acide chlorhydrique étendu, de façon à isoler le principe résineux qu'on jette sur le filtre B et qu'on lave ensuite à l'eau tiède avant de le sécher et de le peser, ce qui donne définitivement le poids des matières résineuses.

*Essai des savons par la méthode volumétrique de Pons, détermination de la teneur en savon réel*². — Sachant que 100 parties de savon marbré de Marseille premier choix renferment 6 parties de soude, 64 parties d'acide gras et 50 parties d'eau, on en déduit que 1 gramme de ce savon est neutralisé par 0,1074 gr. de chlorure de calcium anhydre. Si donc on dissout 1,074 gr. de ce sel dans 1 litre

¹ *Moniteur scientifique*, 1872, p. 526.

² *BOLLEY, Manuel d'essais*, 2^e édit. française, p. 782.

d'eau distillée, on aura une liqueur titrée A capable de précipiter complètement 10 grammes de savon pur. On pèse 10 grammes du savon à essayer, on les dissout dans 100 C. C. d'alcool à 85 pour 100, puis on ajoute une quantité d'eau suffisante pour obtenir 1000 C. C. d'une liqueur désignée par B. Dans un flacon à l'émeri on verse alors 10 C. C. de la liqueur titrée A; on remplit ensuite une burette graduée en dixièmes de C. C. avec le liquide savonneux B, en prenant la précaution d'en ajouter au-dessus du zéro de celle-ci la valeur de 0,1 C. C., puis on fait couler goutte à goutte le liquide dans le flacon, en agitant jusqu'à ce que l'on arrive à obtenir une mousse persistante, comme dans une analyse d'eau par la méthode hydrotimétrique (p. 10). On lit alors la dépense, qui aura été d'autant plus considérable que le savon était plus faible. Si par exemple on a dépensé 127 divisions de la burette, soit 12,7 C. C., en divisant 10 C. C. par ce nombre on obtiendrait 0,78 gr., ce qui veut dire que le savon essayé n'est qu'à 78 pour 100 au lieu d'être à 100 pour 100 comme le savon type.

A cause de sa rapidité d'exécution et de sa simplicité, ce procédé volumétrique pourrait être recommandé pour les usages techniques, mais il faut s'assurer que l'on a affaire à un savon ne contenant pas d'alcali libre non combiné à l'acide gras.

*Dosage rapide des acides gras et de l'alcali des savons, d'après Pinchon*¹. — Dans une burette munie inférieurement d'un robinet, un peu au-dessus de sa partie effilée, on verse 5 C. C. d'acide chlorhydrique exactement mesurés et on ajoute 1 gr. du savon à essayer coupé en petites bandes et pesé sous cette forme, puis 8 à 10 C. C. d'éther à 62°. On ferme l'orifice supérieur de la burette à l'aide d'un bouchon et l'on agite vivement de temps en temps. Au bout de 15 ou 20 minutes, la décomposition du savon est complète; son alcali s'est combiné à une partie de l'acide titré, son eau s'est ajoutée à ce dernier et l'acide gras mis en liberté s'est dissous dans l'éther, qui l'isole en formant nettement une couche plus ou moins colorée surnageant le liquide acide. Après un repos suffisant, on enlève le bouchon de la burette, on soutire le liquide inférieur lentement, goutte à goutte, à mesure qu'on approche de la couche surnageante, et on le recueille avec soin, sans en perdre, dans un vase conique; à l'aide de la fiole à jet, on ajoute, par l'orifice supérieur de la burette, 3 à 4 C. C. d'eau distillée, à plusieurs reprises (2 ou 3 fois), en soutirant à chaque fois comme précédemment, jusqu'à ce que le papier de tournesol bleu ne soit plus modifié par une goutte; on réunit les eaux de lavage au liquide acide le premier soutiré. Le lavage terminé, on laisse écouler l'éther chargé de l'acide gras dans une petite capsule en porcelaine à fond plat, préalablement tarée, puis on lave deux ou trois fois la burette avec un peu d'éther, que l'on ajoute au contenu de la capsule.

Il ne reste plus maintenant qu'à procéder aux dosages : 1° On rougit le liquide acide avec un peu de tournesol et l'on titre l'acide non neutralisé avec une solution de soude demi-normale; ce qui manque aux 5 C. C. versés dans la burette, c'est-à-dire le volume employé pour saturer l'alcali du savon, multiplié par 0,051, ou par 0,04711, suivant l'espèce du savon, donne la soude ou la potasse

¹ *Répertoire de Pharmacie*, Avril 1885, p. 156.

de 1 gr. du savon soumis à l'essai; — 2° On couvre la capsule avec un grand entonnoir et on l'abandonne à elle-même, jusqu'à ce que, par évaporation spontanée, le volume se soit très fortement réduit; une heure ou deux sont ordinairement suffisantes. On porte alors la capsule dans une étuve chauffée à 90 ou 100°, afin de volatiliser le reste de l'éther et le peu d'eau entraînée avec celle qui se trouvait dans le bec de la burette après le soutirage du liquide acide. Il ne reste plus maintenant qu'à peser la capsule pour avoir le poids de l'acide gras ainsi isolé et qui se trouvait contenu dans le gramme de savon pris pour l'essai. Cette méthode est très rapide et d'une exactitude suffisante pour les essais commerciaux; mais, comme dans le procédé de *Pons*, il ne faut pas que le savon essayé renferme d'alcali libre.

*C. Hope*¹ a décrit récemment un procédé pour l'analyse complète des savons, dans lequel il dose successivement l'eau, les acides gras, l'alcali total, le chlorure de sodium, l'alcali libre, le silicate et le carbonate de calcium, le carbonate de sodium, le sulfate de sodium, etc.]

5. MATIÈRES GRASSES LUBRIFIANTES.

Généralités. — Les matières grasses lubrifiantes servent, comme on le sait, à diminuer le frottement ou la résistance qu'éprouvent deux corps appliqués l'un sur l'autre lorsque l'un d'eux doit glisser ou tourner sur l'autre. Les principales conditions auxquelles doivent satisfaire ces matières sont les suivantes : 1° Elles doivent diminuer autant que possible le frottement; 2° Cette diminution doit être durable, c'est-à-dire que le contact de l'air ne doit pas amoindrir leur propriété lubrifiante; 3° Elles ne doivent exercer sur les corps sur lesquels elles sont appliquées aucune action chimique, bien plus elles doivent être complètement neutres vis-à-vis de ces corps, et 4° Elles doivent posséder une certaine consistance, une certaine viscosité, afin qu'elles ne soient pas chassées par un mouvement très rapide ou une très forte pression des surfaces en contact. L'essai doit être effectué conformément à ces indications.

[**Essai préliminaire.** — On trempe l'index d'une main dans l'huile que l'on veut essayer et l'index de l'autre main dans une huile prise comme type de comparaison; des deux côtés et de la même manière, on frictionne l'index contre le pouce. Si l'huile essayée est plus mauvaise que l'huile type, on éprouvera d'abord autour de l'index qu'elle mouille un plus fort sentiment de chaleur, et au frottement elle sera plus onctueuse. Si elle est meilleure, le sentiment de chaleur sera moindre qu'avec l'huile type et au frottement l'huile paraîtra plus rude. Une huile est d'autant plus mauvaise qu'elle paraît à cette épreuve *plus grasse, plus onctueuse*. Une très bonne huile est nécessairement *très rude* au frottement. Une huile rude au contraire n'est pas nécessairement bonne, c'est-à-dire que ce seul caractère est loin de suffire pour permettre d'affirmer sa supériorité. Le caractère opposé est au contraire suffisant pour permettre d'affirmer l'infériorité de l'huile. Au moyen de quelques exercices comparatifs, on arrive ainsi promptement

¹ *Moniteur scientifique*, 1882, p. 72; *Chemical News*, t. XLIII, p. 219.

ment à un tact qui ne trompe plus en ce sens (*Hirn*¹). Après cet essai préliminaire, qui fournit déjà une donnée fort utile, on procède aux expériences suivantes.]

Essai relatif à la diminution du frottement. — On peut apprécier la diminution du frottement que produit une matière lubrifiante soit directement en déterminant le coefficient de frottement, soit indirectement en mesurant l'échauffement qu'éprouve un coussinet graissé avec l'huile essayée au bout d'un certain nombre de rotations.

Plusieurs des appareils qui servent à déterminer la diminution du frottement, permettent en même temps de se rendre compte de la manière dont la matière lubrifiante se comporte au point de vue chimique sous l'influence d'un frottement énergique (épaississement, résinification, etc.), de la quantité de matière dépensée, ainsi que du pouvoir lubrifiant aux différentes températures. Comme une mesure absolue pour le pouvoir lubrifiant fait complètement défaut, on comprend que tous les résultats obtenus ne sont que relatifs, c'est-à-dire qu'ils ne font qu'indiquer de combien la matière essayée est supérieure ou inférieure à une matière lubrifiante reconnue bonne et prise pour type.

Parmi les nombreux appareils de cette espèce nous ne décrivons que quelques-uns des meilleurs.

Appareil de Mac Naught (de Glasgow). — Dans cet appareil le pouvoir lubrifiant est apprécié par l'observation directe de la diminution du frottement; il est représenté (en demi-grandeur naturelle) par les figures 144 et 145. A est une broche verticale, qui est vissée sur une table à l'aide du support B et de la vis C, ou fixée une fois pour toutes d'une autre manière. D est une poulie à l'aide de laquelle la broche A est mise en mouvement, E un plateau en laiton poli supporté par la broche, il a les bords relevés et forme ainsi une capacité dans laquelle on verse l'huile à essayer; sur ce plateau vient s'en appliquer un second, F, parfaitement rodé sur le premier; son centre porte un canon, au bout duquel se place une petite vis venant reposer sur l'extrémité de la broche et servant de pivot au disque. Cette vis sert à régler l'écartement des deux plateaux, lequel doit être ménagé de manière à ce que leur distance soit la plus petite possible, sans qu'ils se touchent. Le plateau F porte une goupille *a* placée excentriquement; celle-ci vient heurter contre une autre goupille horizontale *b* fixée sur la tige *c* du levier G, qu'elle fait dévier. Le levier G est formé de deux bras HH; le bras le plus court, qui est muni d'une échelle, est pourvu d'un contre-poids mobile J.

Pour essayer l'huile, on en fait tomber quelques gouttes sur le plateau inférieur E et l'on met la broche en rotation avec environ 500 tours par minute. Le disque F est entraîné et il presse d'autant plus fortement sur la goupille *b* que l'action lubrifiante de l'huile est plus faible. En poussant vers l'extrémité libre du levier le poids mobile, qui au commencement de l'expérience, par conséquent lorsque l'appareil est au repos, doit se trouver exactement sur le zéro, on ramène au point zéro la goupille déviée, et moins il faut déplacer le contre-poids, plus est grand le pouvoir lubrifiant de la matière essayée. Les vitesses et la durée de l'expérience étant les mêmes, les pouvoirs lubrifiants de deux huiles

¹ *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1865.

différentes sont par conséquent en raison inverse des distances du contrepoids du point zéro.

Cet appareil, construit d'une manière très rationnelle, est très convenable pour apprécier le pouvoir lubrifiant sous une faible pression, mais il est inapplicable à l'examen des matières lubrifiantes sous une forte pression, ce qui est le cas le plus fréquent. Une huile très fluide, par exemple, peut être un excellent agent lubrifiant, lorsqu'elle n'est soumise qu'à une faible pression, tandis que sous une forte pression elle peut perdre presque complètement ses propriétés lubri-

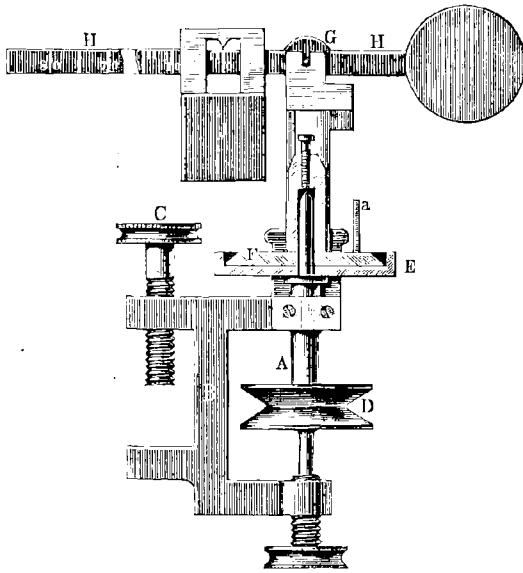


Fig. 144.

Appareil de Mac Naught.

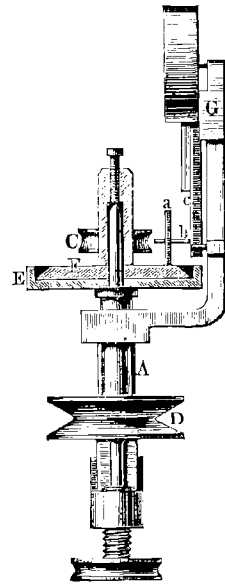


Fig. 145.

fiantes, parce qu'elle est chassée et qu'alors elle n'empêche plus le contact direct des surfaces frottantes.

Durke a, il est vrai, disposé l'appareil pour que l'on puisse opérer aussi sous une forte pression, mais malgré cela on n'arrive pas à réaliser les pressions énergiques qui existent dans les coussinets des wagons de chemins de fer, dans les lourdes machines, etc.

En outre, l'appareil ne permet pas de déterminer l'élévation de température produite par le frottement, mais il est facile de remédier à ce défaut en ajoutant un thermomètre.

Appareil du chemin de fer de l'Est français. — Cet appareil était exposé à Paris en 1878 ; il repose sur le même principe que celui de *Mac Naught*, mais il se distingue par un dispositif dynamométrique très sensible — mais très compliqué — pour la mesure du frottement, ainsi que par l'adjonction d'un thermomètre, à l'aide duquel la température peut être déterminée. Cet appareil n'est aussi disposé que pour une charge relativement faible.

Appareil de Bailey. — Il consiste en un pendule auquel est fixée une goupille qui transmet le mouvement du pendule à une petite pièce de laiton frottant sur une plaque horizontale de même métal. On apprécie la qualité de l'huile d'après le nombre des oscillations du pendule, que l'on observe après avoir ajouté sur la plaque de laiton une ou deux gouttes de la matière à essayer. En répétant l'expérience avec la même huile au bout de deux ou trois jours, on pourrait à l'aide de cet appareil se rendre compte de l'effet éprouvé par l'huile sous l'influence de l'action oxydante de l'air.

Dynamomètre de Crossley. — Avec cet appareil on détermine la perte de force qui se produit lorsqu'on graisse des broches avec différentes sortes d'huiles.

Balance de frottement de Waltjen. — Au moyen de cet appareil on détermine directement le coefficient de frottement.

Appareil d'Ingram et Stapfer. — Dans cet appareil le frottement est mesuré par l'échauffement qui se produit sur un coussinet après un nombre déterminé de

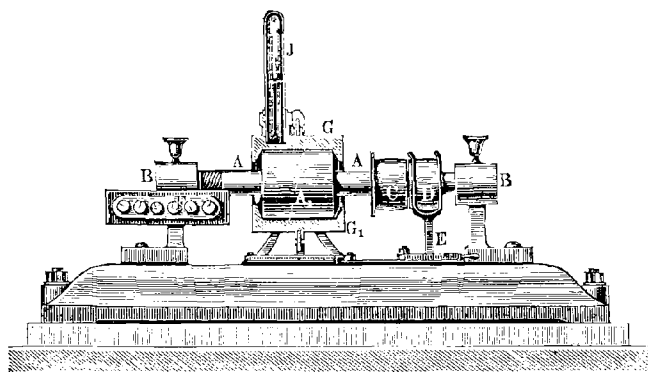


Fig. 146. Appareil d'Ingram et Stapfer.

rotations, et sous une pression déterminée. Il est représenté par les figures 146 et 147. A est un arbre reposant sur les coussinets BB; il est mis en mouvement par la poulie C et amené au repos au moyen de la poulie folle D, sur laquelle on fait

glisser la courroie à l'aide de la fourchette E. Par l'intermédiaire d'un pas de vis, qui se trouve à une des extrémités de l'arbre, le mouvement se transmet au compteur F. En A¹ l'arbre est muni d'un renflement entouré d'un coussinet formé de deux pièces ou capsules en laiton G et G¹. A l'aide des leviers H et H¹ munis de poids mobiles (non visibles dans la figure 146), les deux capsules peuvent, suivant la position que l'on donne aux poids, être serrées plus ou moins contre l'arbre. J est un thermomètre fixé dans la capsule supérieure.

Pour effectuer un essai, on peut procéder de deux manières différentes : On laisse tourner l'appareil jusqu'à ce que, par suite de l'échauffement qui se produit, le thermomètre se soit élevé d'un certain nombre de degrés, puis on note le nombre des rotations, ou bien on fait faire à l'arbre un certain nombre de tours, et l'on note la température à laquelle s'est échauffé le coussinet. Plus est grand le nombre de tours, dans le premier cas, plus est faible l'élévation de température dans le second, plus est grand le pouvoir lubrifiant de la matière essayée.

On procède généralement d'après la première méthode. On enlève les capsules formant le coussinet, on les nettoie bien avec de l'alcool, puis on dépose 5 à 6 gouttes de l'huile à essayer (on peut se servir pour cela d'une toute petite

pipette en verre), on remet les capsules en place, puis le thermomètre, et à l'aide des deux leviers on charge à un poids déterminé. Après avoir observé le thermomètre et le compteur, on met l'arbre en rotation avec une vitesse de 200 à 600 tours par minute. Il est nécessaire dans chaque expérience de faire faire à l'appareil au moins 5000 rotations et mieux encore 10 000, et il faut, lorsque l'appareil est arrêté, prendre immédiatement note du niveau du thermomètre et observer en même temps le compteur. Si avant le nombre de tours indiqué le thermomètre venait à s'élever trop haut (au-dessus de 100°), ce qui arrive facilement avec des matières très mauvaises, il faudrait arrêter l'expérience bien avant d'atteindre ce point. Si maintenant on divise le nombre des rotations par le nombre des degrés auxquels s'est échauffé le tourillon, on obtient le nombre des rotations par chaque degré d'échauffement; plus le quotient obtenu est grand, plus est grand le pouvoir lubrifiant de l'huile essayée. Il est très commode, pour des expériences comparatives, de représenter les résultats par des courbes en inscrivant sur les ordonnées les degrés de température et sur les abscisses le nombre des tours. — Suivant *Albrecht*, avec des huiles végétales de qualité moyenne le coussinet s'échauffe de 16 à 21° avec 10 000 rotations; d'après les observations de l'auteur, 50 000 rotations et plus, la charge étant complète, donnent lieu à une égale élévation de température avec des huiles de graissage de première qualité.

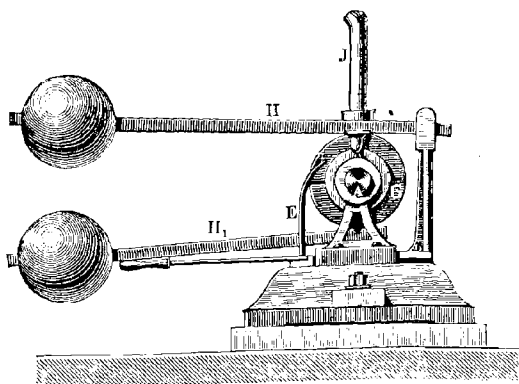


Fig. 147. Appareil d'Ingram et Stapfer.

Pour déterminer en même temps si la propriété lubrifiante de l'huile essayée est persistante, on met de nouveau l'appareil en activité, après un jour de repos environ, mais sans y ajouter de nouvelle huile. L'huile, qui maintenant a subi l'influence de l'essai précédent et de l'oxygène de l'air, donne presque toujours, dans cette seconde expérience, un résultat moins favorable, par suite du durcissement, de la résinification ou de l'évaporation. De bonnes huiles doivent autant que possible se comporter de la même manière dans les deux expériences, le nombre de tours par degré de température doit dans la deuxième expérience être au moins égal à $\frac{2}{3}$ de celui de la première. Si l'on répète cette expérience encore une deuxième et une troisième fois, on trouve des différences encore plus grandes.

Pour déterminer simultanément la quantité de l'huile consommée, la capsule supérieure du coussinet de plusieurs appareils est munie d'une petite cavité, dans laquelle est placé un petit graisseur automatique rempli d'une quantité d'huile exactement pesée ou mesurée. En faisant fonctionner l'appareil pendant

plusieurs jours, il est alors très facile de déterminer la quantité de l'huile consommée.

Nous devons encore attirer l'attention sur quelques points, qui doivent être pris en considération dans les essais avec l'appareil d'*Ingram-Stapfer* : 1° La force au moyen de laquelle l'arbre est mis en rotation doit être assez énergique pour que pendant toute la durée de chaque expérience la vitesse se maintienne aussi uniforme que possible. Les expériences, dans lesquelles le mouvement de l'arbre était produit par une petite turbine à vapeur, ont souvent donné de mauvais résultats, parce que, par suite de trop grandes variations dans le frottement, la vitesse de rotation était elle-même trop variable. Il résulte de là, 2° que

la durée de l'expérience — ou le nombre de rotations — doit, dans des expériences comparatives, être toujours à peu près la même. Il doit en être ainsi surtout parce que le refroidissement des capsules du coussinet par l'air froid ambiant est relativement plus grand dans une expérience de longue durée, de sorte que, le nombre total des rotations restant le même, une expérience de longue durée, ou dans laquelle la rotation de l'arbre est lente, donne toujours, en apparence, des résultats plus favorables qu'une autre expérience effectuée en un temps plus court ou avec une rota-

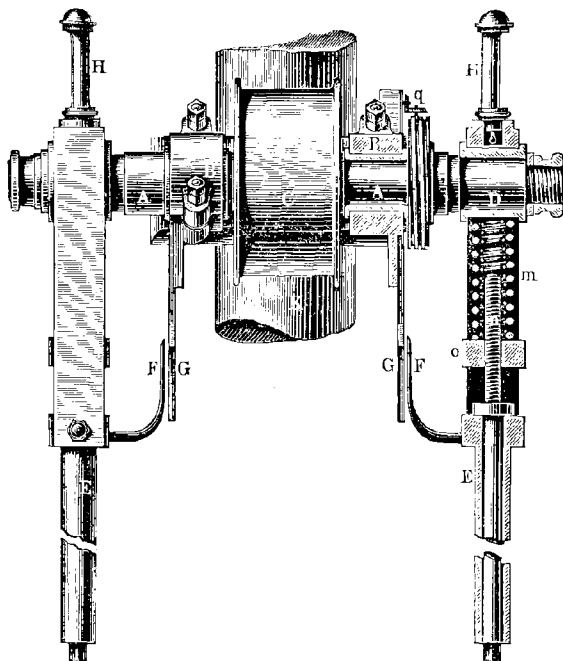


Fig. 148. Appareil de Thurston-Henderson.

tion plus rapide de l'arbre. Il faut, par conséquent, 3° que l'appareil soit établi de façon que pendant l'expérience il soit aussi peu que possible exposé aux variations de température. 4° Pour avoir de bons résultats, il faut toujours effectuer un ou plusieurs essais de contrôle. — Malgré toutes ces précautions, l'appareil a toujours l'inconvénient de ne pas se prêter à l'essai des matières sous une pression suffisante, c'est pourquoi il ne fournit des résultats utiles que lorsqu'il s'agit d'éprouver une huile destinée à être employée sous une faible pression. C'est aussi pour cette raison que, comme le fait justement remarquer *Albrecht*, les huiles très fluides donnent avec cet appareil des résultats souvent extrêmement favorables, mais qui dans la pratique sont loin d'être satisfaisants, lorsque ces matières sont exposées à une forte pression.

Appareil de Thurston-Henderson. — Cet appareil permet de déterminer en même temps à quel degré les matières lubrifiantes sont susceptibles de diminuer le frottement et l'échauffement qui se produisent dans les tourillons. Les figures 148 et 149 reproduisent un appareil de ce genre tel qu'il a été perfectionné par *Westhoven* (échelle 1 : 8). L'arbre A repose sur les deux tourillons BB et il est mis en rotation à l'aide de la poulie C. Des deux côtés, l'arbre dépasse les tourillons BB, et là il est entouré par les capsules en laiton DD, auxquelles les bras chargés EE sont fixés et suspendus à la manière d'un pendule. Les deux capsules inférieures sont pressées contre l'arbre A par les ressorts mm, et cette pression peut être augmentée ou diminuée à volonté à l'aide de la vis n. Un index fixé à l'écrou o marque sur l'échelle p, en kilogrammes par centimètre carré, la pression du ressort sur le coussinet. Lorsque l'arbre A tourne, les bras EE sont déviés dans la direction de la rotation, et l'on peut, au moyen des index FF, lire le degré de la déviation sur le cadran GG. Quelques échelles donnent en même temps, outre la déviation, les coefficients de frottement déduits de cette déviation, mais cela n'a aucune valeur pratique. Dans chacune des capsules supérieures, DD, est fixé un thermomètre H pour la détermination de la chaleur de frottement; le compteur J fait connaître, par l'intermédiaire de la petite roue à vis q, le nombre des rotations de l'arbre A.

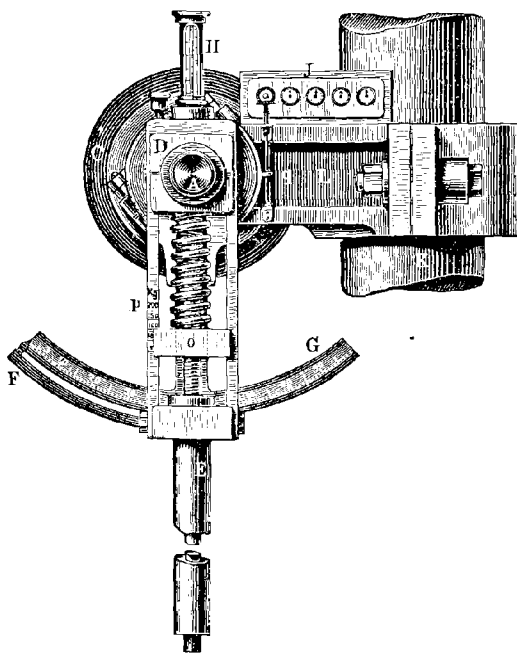


Fig. 149. Appareil de Thurston-Henderson.

La colonne K, munie des deux bras L, sert à supporter le tout.

Pour effectuer une expérience, on verse l'huile à essayer, à l'aide d'un petit tube ou d'une petite pipette de verre, sur le coussinet bien nettoyé en la faisant couler par un trou dont est munie la capsule supérieure, on note le niveau du thermomètre et le point où se trouvent les aiguilles du compteur, puis on met l'arbre en mouvement avec 200 à 500 tours par minute. De 500 en 500 ou de 1000 en 1000 rotations, on note la température et la déviation du pendule sur le cadran, et lorsque la température, par suite du frottement, s'est élevée à environ 50°, ce qui exige à peu près une demi-heure ou une heure, on remet l'appareil au repos. L'huile qui donne la plus petite déviation du pendule et le plus grand nombre de tours, l'échauffement étant égal, est la meilleure. Cet appareil

a l'avantage de permettre d'essayer les huiles sous une pression quelconque, et surtout sous une très forte pression, comme celle qui correspond, par exemple, à la charge des essieux d'un wagon de chemin de fer.

Le dispositif de *Thurston-Henderson* se distingue de celui de *Westhoven* qui vient d'être décrit, en ce que l'arbre A n'est pourvu que d'un seul côté des pièces nécessaires pour l'essai de l'huile, de sorte qu'on ne peut jamais effectuer qu'un seul essai à la fois ; en outre, il ne possède pas de compteur de tours et l'on est par suite obligé d'opérer d'après le temps. Indépendamment de la certitude plus grande qu'offre le travail d'après le nombre de rotations de l'arbre, la modification de *Westhoven* présente par suite cet autre avantage, que deux essais peuvent être effectués en même temps, de sorte qu'en ne mettant sur les tourillons qu'une seule espèce d'huile on peut contrôler les résultats d'un essai par ceux de l'autre. Mais on peut mettre d'un côté une huile dont la bonne qualité est connue, de l'autre côté l'huile qu'il s'agit d'essayer, et comparer directement les deux résultats entre eux. Il est évident que dans ce cas l'appareil doit être conduit exactement de la même manière des deux côtés.

Dans l'atelier central des chemins de fer du Palatinat, à Ludwigshafen sur le Rhin, on a obtenu avec cet appareil, sous une pression de 50 kgr. par centimètre carré, par exemple, les résultats suivants :

NOMS DES HUILES	DÉVIATION du pendule en degrés d'arc	ÉLÉVATION de température en degr. centigr.	NOMBRE des tours
Huile de colza brute	6,5	38	8000
— — épurée	5,75	38	9500
Huile minérale de mauvaise qualité	7	20	4700
Lubricating oil de moyenne qualité	5,8	37,5	8000
— de première qualité	4,5	37,5	13750
Oléonaphte russe n° 0	1	37	11250
— — n° VIII	7,8	37	7200
$\frac{1}{3}$ d'huile de colza + $\frac{2}{3}$ de lubricating oil.	5,5	38	15000

Le tableau suivant renferme les résultats obtenus avec un appareil de *Thurston*, d'après les Annales de *Steven's Institute of Technology*. On a opéré d'après le temps, et les déviations sont exprimées en coefficients de frottement.

NOMS DES HUILES		DURÉE en minutes	ÉLÉVATION de température en degrés Fahrenheit	COEFFICIENTS de frottement
Huile de spermaceti d'hiver	kil. de pression sous 4	111	230	0,13
— — — — —	» 8	29	225	0,10
Huile de spermaceti d'été	» 4	165	170	0,13
— — — — —	» 8	55	215	0,11
Huile de pieds de bœuf	» 4	106	205	0,15
— — — — —	» 8	51	275	0,10
Huile d'olive	» 4	55	170	0,13
— — — — —	» 8	41	245	0,10
Huile minérale	» 4	129	105	0,10
— — — — —	» 8	97	285	0,10
Huile de saindoux	» 4	77	175	0,16
— — — — —	» 8	27	250	0,12

Ce tableau est très instructif, parce qu'il montre combien est différent le pouvoir lubrifiant d'une seule et même huile sous des pressions différentes. Tandis que, par exemple, l'huile de spermaceti d'hiver sous 4 kilogr. de pression par pouce carré conserve sa propriété lubrifiante pendant 111 minutes, elle ne la conserve que pendant 29 minutes sous une pression de 8 kilogr. ; de même la propriété lubrifiante de l'huile de pieds de bœuf persiste pendant 106 minutes à 4 kilogr. de pression, et seulement 51 minutes à 8 kgr. Les résultats sont relativement bons, comme avec l'appareil de *Westhoven*, pour l'huile minérale, dont l'action lubrifiante a duré 129 minutes à 4 kgr. et encore 97 minutes à 8 kgr. Mais, comme on le sait, les différentes huiles minérales se comportent très diversement relativement à leur action lubrifiante, et c'est précisément pour cela qu'il est nécessaire de soumettre ces huiles à un essai approfondi avant de s'en servir.

Appareil des chemins de fer de Paris-Lyon-Méditerranée. — A l'aide de cet appareil, qui était exposé à Paris en 1878, on peut recueillir des renseignements précis sur le pouvoir lubrifiant des matières destinées au graissage des essieux lourdement chargés des wagons de chemins de fer et des locomotives, des coussinets, etc. Il permet de constater le nombre de tours des essieux, la vitesse de rotation, par suite le chemin parcouru en un temps déterminé par la périphérie des roues, enfin l'échauffement des coussinets pour les différentes charges et vitesses. En outre, on peut se rendre compte de la consommation en huile et de la manière dont celle-ci se comporte sur les essieux. Les figures 150 et 151 représentent l'appareil. Sur une maçonnerie solide, est établi le bâti en fonte A ; de chaque côté se trouvent des paliers pour l'arbre B, qui porte les deux roues de friction CC. Les bandes des deux roues sont à une distance correspondant à la largeur de la voie du chemin de fer et elles supportent deux roues ordinaires de wagon DD, dont l'essieu s'adapte de chaque côté dans les deux boîtes *m*. Les boîtes

sont disposées comme celles des wagons de chemins de fer et elles sont destinées à recevoir la matière lubrifiante à essayer. Des deux côtés se trouvent, reposant sur les boîtes, de forts ressorts *nn*, sur les extrémités desquels agissent les poids FF suspendus aux leviers *oo*. En ajoutant ou retranchant des poids, on peut charger plus ou moins l'essieu *E*. Au milieu de chacun des deux ressorts est fixée une vis *p*, qui peut être soulevée avec les ressorts au moyen de la roue *q* par l'intermédiaire d'un écrou *z* formant une roue à vis et de la tringle *r* munie d'un pas de vis. De cette façon les boîtes à huile peuvent être complètement déchargées. En outre, sur l'arbre inférieur se trouve une poulie motrice *G*, ainsi qu'un pas de vis au moyen duquel le mouvement de l'arbre est transmis à un compteur

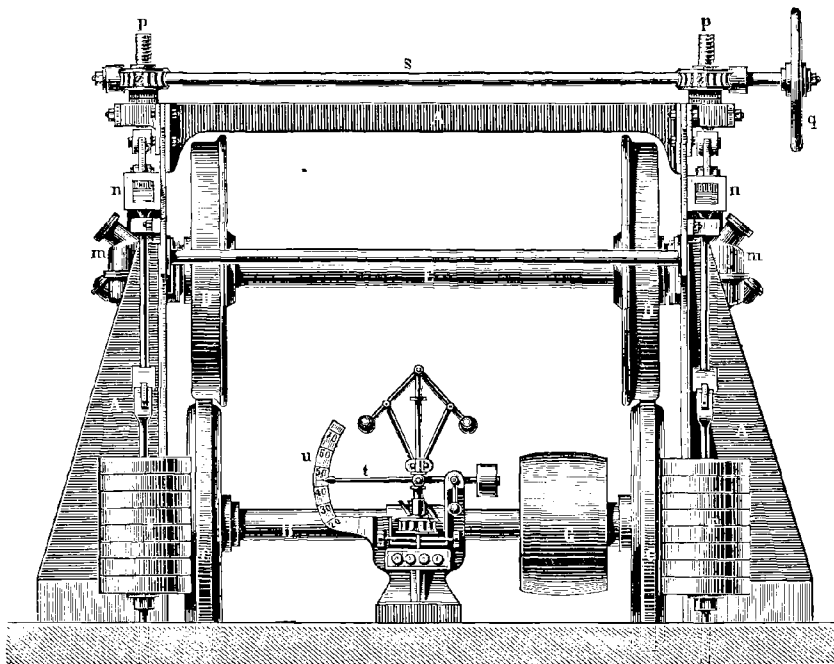


Fig. 130. Appareil des chemins de fer de Paris-Lyon-Méditerranée.

de tours. Ce compteur met en mouvement, indépendamment des aiguilles qui indiquent le nombre des rotations, l'aiguille *t*, laquelle marque sur l'échelle *u*, la vitesse approximative de la périphérie des roues en kilomètres et par heure. L'arbre des deux roues de friction *CC* est établi à environ 2,5 millim. de leur centre, afin que pendant la rotation il se produise une légère oscillation verticale, qui se transmet aux roues supérieures, ce qui imite les secousses qu'éprouvent les wagons sur les rails.

Pour faire une expérience, on verse la matière lubrifiante à essayer dans les boîtes à huile *mm* préalablement bien nettoyées, on relève les ressorts, afin de décharger autant que possible l'essieu supérieur, et l'on met en rotation l'essieu inférieur. Lorsque l'appareil est en pleine activité, on abaisse peu à peu les

ressorts et ensuite on les charge avec un poids correspondant à la pression sous laquelle l'huile doit être employée. L'huile qui, dans cet essai, supporte la charge la plus forte avec la vitesse maxima, sans échauffement des boîtes, doit être considérée comme la meilleure.

Bien que cet appareil ne permette pas, comme par exemple celui de *Thurston-Henderson*, de mesurer exactement le frottement, il donne cependant la possibilité de se rendre un compte très exact de la valeur pratique des différentes matières lubrifiantes, et il indique d'une manière positive si avec des charges et des vitesses déterminées on a ou on n'a pas à craindre l'échauffement des essieux. Et ce point offre une importance extrême pour les huiles destinées aux chemins

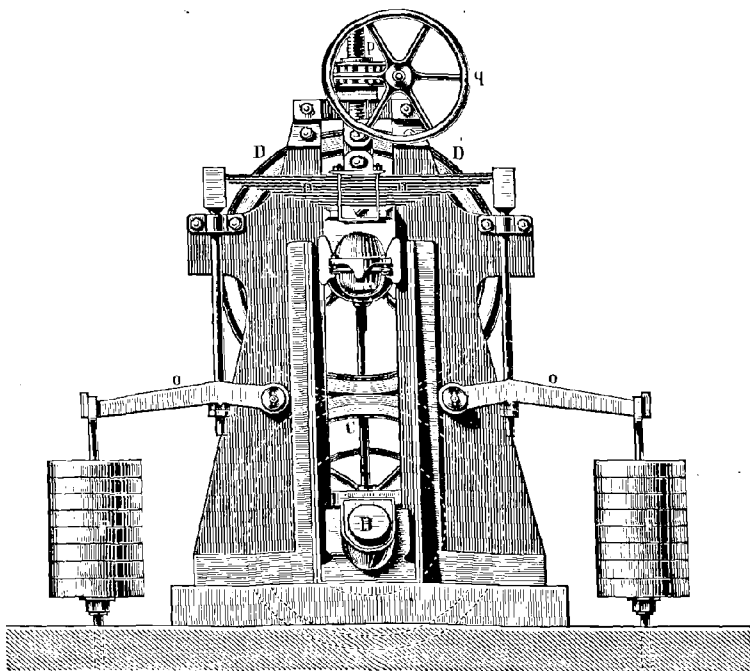


Fig. 151. Appareil des chemins de fer de Paris-Lyon-Méditerranée

de fer. Comme en outre on peut aussi être renseigné sur la quantité de matière consommée et sur la manière dont celle-ci se comporte au point de vue chimique sous l'influence d'un frottement énergique et de l'air après une expérience de longue durée, l'emploi de cet appareil pourrait être recommandé en première ligne dans les grands ateliers des chemins de fer, ainsi que dans ceux des mines et des usines métallurgiques, dans les fabriques de machines, etc.

Dans l'atelier central du chemin de fer du grand-duché de Bade, on a construit récemment un appareil basé sur le même principe, mais d'une simplicité beaucoup plus grande. Un arbre, analogue à un essieu de wagon et communiquant avec un compteur, est supporté à une certaine distance de ses deux extrémités par des tourillons, et les extrémités elles-mêmes, qui se trouvent en dehors de

ceux-ci, pénètrent dans des boîtes à huile, dont la partie supérieure peut être chargée à volonté. A l'aide d'un thermomètre, on peut mesurer la chaleur de frottement développée dans les boîtes. En introduisant dans celles-ci l'huile à essayer et mettant l'arbre en rotation à l'aide de la poulie motrice qu'il porte en son milieu, on peut facilement et commodément se rendre compte de la manière dont se comportera l'huile sur les essieux des wagons ou des locomotives. Si l'on munit de thermomètres les deux coussinets principaux de l'arbre, on pourra également observer l'échauffement qui se produit en ces points.

[*Appareil de Déprez et Napoli*¹. — Cet appareil consiste essentiellement en deux plateaux, l'un mobile autour d'un axe vertical, l'autre sollicité par le frottement du premier, mais retenu en place par la tension d'un ruban d'acier, qui équilibre l'effort exercé par le frottement, et qui permet d'enregistrer le travail de cette force. L'huile à essayer est répandue entre les deux surfaces frottantes ; l'évaluation du travail donne, quand on prolonge suffisamment l'expérience, une mesure numérique de la valeur relative des diverses huiles essayées.

Le plateau mobile reçoit, par l'intermédiaire d'une roue d'angle, le mouvement d'une poulie. Le plateau supérieur, que nous appellerons aussi *plateau fixe*, porte sur le premier par trois lames frottantes en cuivre de 10 cm. de long sur 1 cm. de large, dont la grande dimension est dirigée dans le sens du rayon du plateau. Un levier, formant romaine, appuyé sur le centre du plateau, et permet d'exercer, à l'aide d'un poids, une pression aussi grande qu'on veut sur les lames frottantes. À la circonférence extérieure du plateau fixe est attaché, au moyen d'un encliquetage, le ruban d'acier qui retient le plateau en faisant équilibre au frottement, et qui commande l'appareil dynamométrique. Ce dernier se compose d'un pendule à lentille massive, dont la tige fait corps avec un cylindre enveloppant son axe de suspension. Le ruban s'attache à demeure au pourtour du cylindre ; sa tension t , s'exerçant à sa circonférence, produit, pour le pendule, un écart angulaire dont le sinus est proportionnel à la force t . La tige du pendule porte en un certain point de sa longueur un galet mobile dans une coulisse verticale, à laquelle il communique des déplacements horizontaux proportionnels au sinus de l'angle d'écart, c'est-à-dire à la tension t . La coulisse guide enfin un chariot sur lequel est tendue une feuille de papier quadrillé, où un crayon trace une courbe. Les ordonnées de la courbe sont donc proportionnelles à la tension t , c'est-à-dire au frottement développé entre les deux plateaux. Le crayon reçoit de son côté un déplacement proportionnel au chemin décrit, de manière que les abscisses de la courbe qu'il dessine représentent l'espace décrit par le point d'application de la force, et que l'aire de la courbe est proportionnelle au produit des deux facteurs, c'est-à-dire au travail. La transmission s'opère à l'aide d'une chaîne-Galle, qui prend son mouvement sur l'arbre moteur et qui commande une vis, dans laquelle s'engage un ergot de porte-crayon. Si donc on met en mouvement l'appareil, l'épure tracée par le crayon fera connaître à chaque instant par ses ordonnées la valeur du frottement développé, et la quadrature de la courbe donnera la mesure du travail produit. Au moyen d'un régulateur à boules, où la force centrifuge est équilibrée par la flexion de ressorts, les circonstances du

¹ E. COLLIGNON, *Bulletin de la Société d'encouragement*, 1878, p. 289.

mouvement sont maintenues identiques d'une épreuve à l'autre et elles restent sans variations sensibles dans le courant d'une même épreuve; cela est indispensable pour que les indications de l'appareil soient toujours comparables. Une disposition particulière de la poulie motrice permet aussi, de même que le régulateur à boules, de maintenir la vitesse constante pendant toute la durée des essais.

Pour faire une expérience, on commence par introduire entre les deux plateaux une quantité définie, 5 gr., de l'huile à essayer; on règle la pression en se servant d'un poids suspendu à la romaine, puis on ramène le crayon au zéro de l'épuration et on met l'appareil en mouvement en le laissant fonctionner pendant plusieurs heures. En général, la résistance due au frottement décroît à mesure que l'essai se prolonge, sauf au bout d'un temps assez long où l'huile s'altère. Pour certaines huiles cependant, les huiles siccatives par exemple, le frottement commence par être assez petit, puis s'accroît de plus en plus au bout d'une ou deux heures d'expérience. Il est donc essentiel de prolonger l'essai, et rien ne serait plus trompeur que le résultat d'une comparaison faite prématurément, lorsqu'on n'a pu encore constater les altérations auxquelles les huiles sont exposées par le fait même de leur emploi.]

Essai relatif à la persistance de l'action lubrifiante. — *Nasmith* essaie, d'après la méthode suivante, si une matière lubrifiante ne perd pas ses propriétés avec le temps. Une plaque de fer, de 1,80 m. de longueur et de 1,20 m. de largeur, à la surface de laquelle sont pratiquées suivant la longueur six rigoles de mêmes dimensions, est placée en position inclinée avec une pente d'environ 3 cm. pour 1,80 m.; la plaque étant ainsi disposée, on procède comme il suit : Supposons que l'on ait à essayer six huiles d'espèce différente et que l'on désire savoir quelle est celle qui demeure le plus longtemps fluide sous l'influence de l'action de l'air et en contact avec le fer; on verse à la partie supérieure de la plaque, dans chaque rigole en même temps, une égale quantité de chacune de ces huiles. Les huiles commencent immédiatement à couler en même temps sur la plaque; l'une forme une saillie le premier jour, une autre le deuxième ou le troisième; au bout du cinquième jour le résultat obtenu est ordinairement exact. Les mauvaises huiles, quoiqu'elles coulent bien dès le commencement, s'arrêtent promptement, tandis que les bonnes huiles continuent à couler et ne s'arrêtent qu'après s'être épaissies graduellement; au bout de 8 à 10 jours, on reconnaît d'une manière positive quelle est la meilleure huile.

Afin de pouvoir faire couler en même temps dans les rigoles des quantités égales des huiles à essayer, *Albrecht*¹ se sert de l'appareil représenté par la figure 152. Une sorte de châssis, fixé de chaque côté de la plaque, supporte six petits tubes de verre calibrés *aa*, dont l'axe se trouve exactement au-dessus des six rigoles. L'extrémité inférieure de ces tubes est mastiquée dans une douille en laiton *b*, munie d'un ajutage conique, percé lui-même d'un orifice d'écoulement aussi petit que possible. Ces orifices sont fermés à l'aide de petits fils de laiton *c*, dont les extrémités supérieures sont reliées ensemble à l'aide d'une tige

¹ MAX ALBRECHT, *Die Schmiermittel*. Riga, 1879. p. 18.

transversale commune *d*. Au milieu de cette tige est soudé un crochet, à l'aide duquel tout le système est suspendu à l'anneau fixé au-dessous de la

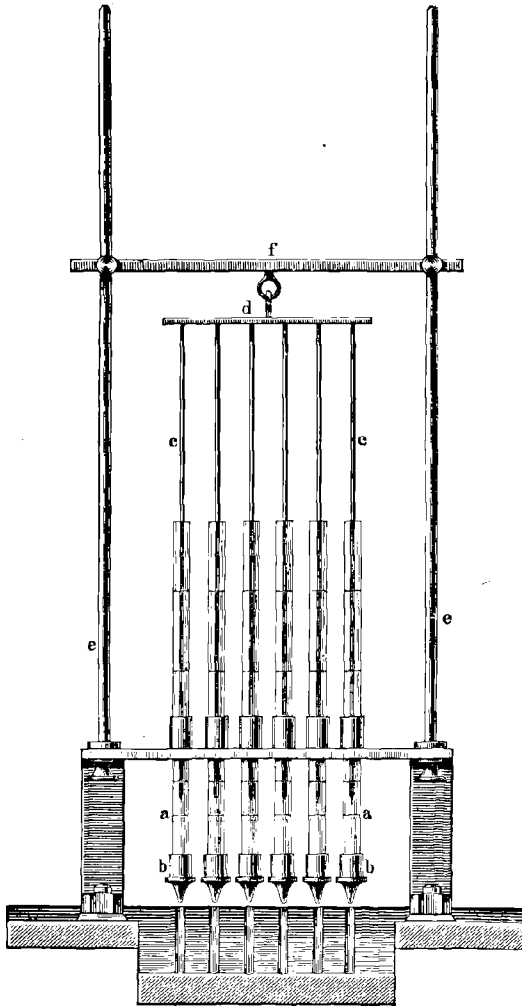


Fig. 152. Appareil d'Albrecht.

barre *f*, laquelle peut être élevée ou abaissée à volonté sur les tiges *ee* et fixée sur celles-ci à la hauteur que l'on désire au moyen de vis. Quand on veut remplir les tubes, on retire le crochet de l'anneau, et tous les fils en descendant dans les tubes viennent boucher les orifices d'écoulement. Lorsqu'à l'aide d'un tube de verre étiré en une pointe fine on a rempli les tubes avec les huiles jusqu'à une marque déterminée, on soulève lentement les fils, on les accroche à la barre *f*, et l'on a par ce procédé simple, pourvu simultanément, toutes les rigoles d'une égale quantité d'huile.

Essai relatif à la neutralité. — Il est important que les matières lubrifiantes se comportent d'une manière tout à fait indifférente vis-à-vis des corps frottants, surtout lorsque ces matières sont employées pour graisser des métaux. Il faut bien faire attention à ce qu'elles ne renferment pas d'acides gras libres. Mais la plupart des graisses ou des huiles grasses, par suite des méthodes qui ont été employées pour les préparer ou les épurer,

n'en sont point exemptes; c'est pourquoi il est nécessaire d'enlever les acides gras à ces substances, avant de les employer pour le graissage, ce qui cependant ne se fait que très rarement.

Une méthode très simple pour découvrir si une huile est acide a été indiquée par *Wiederhold*. Si dans un verre blanc on arrose avec l'huile à essayer du protoxyde de cuivre ou des battitures de cuivre, l'huile se colore en vert, si elle est acide, et d'abord dans les points immédiatement en contact avec le pro-

toxyde de cuivre. La réaction est favorisée par une douce chaleur. Mais le procédé a cet inconvénient, que lorsque la teneur en acide est faible, la réaction se produit avec une extrême lenteur, ce qui fait qu'il faut opérer avec beaucoup d'attention.

*Allaire*¹, pour essayer la neutralité des huiles, les agite avec une solution aqueuse de carbonate de sodium. Si l'huile se sépare en globules brillants, elle est neutre ; si au contraire elle se trouble et se saponifie partiellement, elle contient des acides gras libres.

*Burstyn*² détermine de la manière suivante la teneur en acides gras des huiles : Dans une éprouvette à pied, bouchée à l'émeri, sur laquelle sont gravées deux marques correspondant à 100 et 200 C. C., on verse de l'huile à essayer jusqu'à la marque 100 C. C. et ensuite de l'alcool à 88 ou 90° jusqu'à la marque 200 C. C. On ferme le vase et on agite fortement, puis on laisse reposer. Au bout de deux ou trois heures, l'alcool surnage en une couche parfaitement claire ; il contient alors les acides gras libres et une très faible quantité d'huile. On prélève à l'aide d'une pipette 25 C. C. de cette liqueur alcoolique, on y ajoute quelques gouttes d'une solution alcoolique de curcuma et on titre avec une lessive normale de potasse caustique ; le passage du jaune au rouge brun se fait avec la plus grande netteté. — La teinture de tournesol est moins convenable pour ce dosage, parce que l'eau qu'elle renferme occasionne la séparation d'une partie des acides dissous. La combinaison de ceux-ci avec l'hydroxyde de potassium est alors retardée et le changement de coloration ne se produit pas avec la netteté qu'exigent les analyses volumétriques. Du reste, avec des huiles très riches en acide, un seul lavage ne suffit pas pour faire passer tout l'acide dans l'alcool, mais tant qu'il ne s'agit que d'essais pratiques un seul lavage est suffisant. — Le nombre de centimètres cubes de solution potassique employés, multiplié par 4, indique combien 100 C. C. de l'huile essayée exigent de liqueur alcaline pour la neutralisation des acides libres qu'ils renferment. Comme l'acidité de l'huile n'est pas due à un acide unique, mais à un mélange d'acides, on ne peut pas transformer en poids le résultat obtenu. Le nombre trouvé, qui représente des centimètres cubes de solution normale de potasse, permet cependant de calculer à quel poids d'un quelconque des acides présents est équivalente l'acidité totale du mélange, et il paraît naturel de considérer le nombre de centimètres cubes comme l'expression de l'acidité de l'huile et de le désigner par le nom de degrés d'acide.

D'après *Merz*, le procédé de *Burstyn* donne des résultats inexacts, parce que les huiles agitées avec leur volume d'alcool ne cèdent pas à ce dernier tous les acides gras qu'elles renferment. C'est pourquoi il mélange bien, dans un petit flacon à l'émeri de 50 C. C., 2,5 C. C. de l'huile à essayer avec cinq ou six volumes d'alcool, puis il ajoute avec précaution, en agitant continuellement, une lessive de soude titrée, jusqu'à ce que la couleur jaune d'or de l'alcool mélangé avec de la teinture de curcuma soit passée au jaune rouge ou au brun. La lessive de soude est préparée de façon à introduire tout au plus 6 C. C. d'eau dans 20 C. C. d'alcool. L'opération serait plus rapide en remplaçant, pour

¹ OCTAVE ALLAIRE, *Notices sur les huiles vertes raffinées*, p. 11.

² *Moniteur scientifique*, 1876, p. 135.

le traitement de l'huile, l'alcool par 5 à 10 volumes d'un mélange d'éther et d'alcool, et en même temps les résultats seraient plus exacts.

E. Geissler étend l'huile à essayer avec trois ou quatre fois son volume d'éther, il ajoute une goutte d'une solution alcoolique d'acide rosolique et il titre avec une lessive alcoolique de potasse ; le plus petit excès de potasse communique au liquide une belle coloration rouge. Il ne se produit jamais de séparation, de sorte qu'on n'a pas besoin d'agiter sans interruption comme dans le procédé de *Merz*. On prépare la solution alcoolique de potasse de façon que 1 C. C. soit égal à 1 degré d'acidité de *Burstyn*.

Essai de la consistance. — Pour déterminer la consistance, le corps, d'un

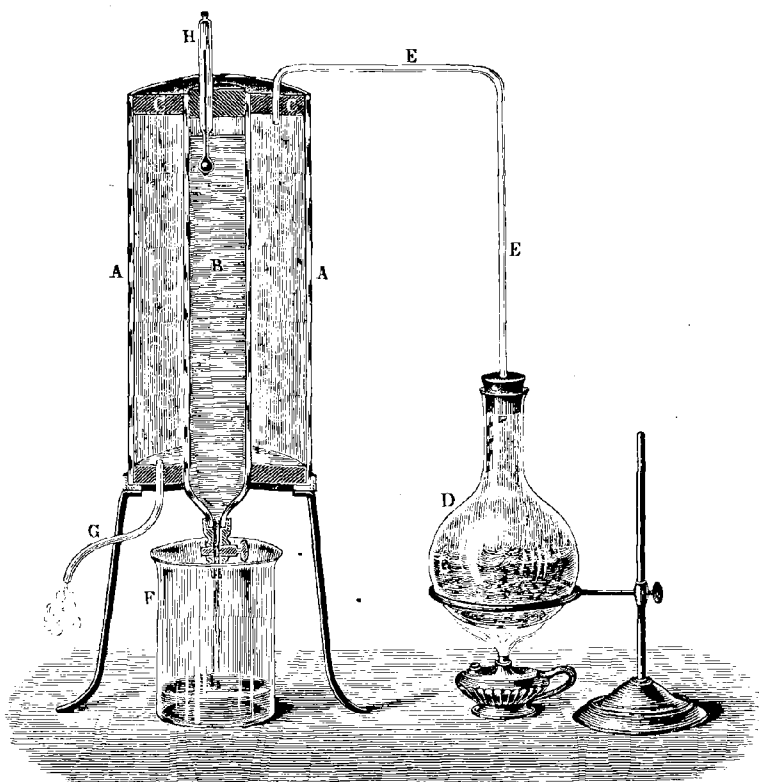


Fig. 153. Appareil de Coleman pour l'essai de la consistance des huiles de graissage.

agent lubrifiant, on peut mesurer le temps qu'il met pour s'écouler, à une température déterminée, par un orifice dont le diamètre est connu.

Sur ce principe est basé l'appareil construit par *Coleman* et représenté par la figure 153. A est un cylindre en verre épais, dans lequel on fait arriver de la vapeur d'eau, B un autre cylindre, également en verre, placé dans l'axe du premier et destiné à recevoir l'huile à essayer ; sa partie inférieure est terminée en forme d'un entonnoir dont la pointe est munie d'un robinet. Le bouchon

en caoutchouc CC, traversé en son milieu par le cylindre B, ferme l'espace compris entre les deux cylindres, et c'est dans l'espace ainsi limité qu'arrive la vapeur. D est le ballon qui renferme l'eau fournissant la vapeur, il est chauffé à l'aide d'une lampe à alcool; la vapeur produite en D se rend par le tube E, dans l'espace compris entre A et B. G est le tube pour l'échappement de la vapeur, F le vase qui sert à recevoir l'huile sortant de l'appareil, et H un thermomètre plongeant dans l'huile.

Pour essayer à l'aide de cet appareil la consistance d'une huile, on remplit avec celle-ci le cylindre B jusqu'à une certaine hauteur et l'on fait ensuite arriver la vapeur dans le cylindre A. Lorsque l'huile a atteint la température de 50°, on ouvre le robinet adapté à la partie inférieure du cylindre B et l'on note le temps nécessaire pour l'écoulement complet de l'huile. En comparant les résultats des expériences ainsi effectuées on est renseigné sur la consistance relative des huiles de graissage¹.

¹ Voyez aussi dans le Chap. VI (*Pétrole*, p. 163 et 164) la description des appareils d'ALBRECHT et de F. FISCHER.

CHAPITRE XIII

AMIDON ET FÉCULE, DEXTRINE, SUCRES

I. AMIDON ET FÉCULE

Généralités.— La fabrication de l'amidon ou de la fécule⁴ n'est point contrôlée par des réactions chimiques, tandis que les *matières premières* de même que le *produit* sont essayés régulièrement, ce dernier parce que sa teneur en matière féculente est extrêmement variable. Les résidus ne sont point soumis à l'essai dans les fabriques d'amidon, mais dans les stations agronomiques, parce qu'ils ont pour l'économie rurale un très grand intérêt.

Matières premières.— Quelle que soit la *matière première* employée (pommes de terre ou céréales), on n'y détermine jamais que la *teneur en amidon*. — Il est aussi convenable d'essayer la pureté de quelques-unes des *matières premières accessoires*.

Produit.— Pour l'essai de l'amidon, il suffit en général d'effectuer une *détermination d'eau*. Les bons amidons du commerce, séchés à l'air, ne doivent contenir que 18 pour 100 d'eau; la fécule est cependant livrée *verte* (c'est-à-dire sans avoir subi une dessiccation particulière) aux fabriques de glucose, de sorte que dans cet état elle peut contenir jusqu'à 40 pour 100 d'eau. — L'amidon et la fécule sont exposés à des *falsifications* fréquentes, qui doivent attirer spécialement l'attention.

Matières premières. — Pommes de terre.— Dans la pratique, la *teneur en fécule est déduite du poids spécifique*; bien que cette méthode, d'une exécution facile, ne soit pas scientifiquement exacte, elle fournit cependant des résultats utiles, qui se rapprochent assez de la réalité. Elle est basée sur ce fait, que le poids spécifique des pommes de terre est en raison directe de leur teneur en fécule. On a dressé pour la pratique des tables qui indiquent immédiatement, le poids spécifique étant connu, la teneur en fécule et en substance sèche. *Balling* (et *Pohl*) a dressé des tables de ce genre, qui maintenant encore sont fréquemment employées. Mais les chiffres de *Balling* ne sont pas exacts, parce qu'ils ne se rapportent qu'à la substance séchée à l'air et non à la substance sèche obtenue à 100°. C'est pour cette raison que des tables nouvelles ont été dressées par *Holdefleiss* et plus récemment par *Behrend, Maerker et Morgen*.

⁴ [Les expressions d'*amidon*, de *fécule* ou *fécule amyliacée* sont synonymes; mais on a l'habitude de donner à cette substance le nom d'amidon lorsqu'elle provient des grains, et de lui réserver le nom de fécule lorsqu'elle est retirée des autres parties de la plante.]

Table pour la détermination de la teneur en substance sèche et en fécule des pommes de terre, d'après le poids spécifique (Behrend, Maerker et Morgen).

POIDS spécifique	SUBSTANCE SÈCHE p. 100	FÉCULE p. 100	POIDS spécifique	SUBSTANCE SÈCHE p. 100	FÉCULE p. 100
1,080	19,7	15,9	1,120	28,3	22,5
1,081	19,9	14,1	1,121	28,5	22,7
1,082	20,1	14,5	1,122	28,7	22,9
1,083	20,3	14,5	1,123	28,9	23,1
1,084	20,5	14,7	1,124	29,1	23,3
1,085	20,7	14,9	1,125	29,3	23,5
1,086	20,9	15,1	1,126	29,5	23,7
1,087	21,2	15,4	1,127	29,8	24,0
1,088	21,4	15,6	1,128	30,0	24,2
1,089	21,6	15,8	1,129	30,2	24,4
1,090	21,8	16,0	1,130	30,4	24,6
1,091	22,0	16,2	1,131	30,6	24,8
1,092	22,2	16,4	1,132	30,8	25,0
1,093	22,4	16,6	1,133	31,0	25,2
1,094	22,7	16,9	1,134	31,3	25,5
1,095	22,9	17,1	1,135	31,5	25,7
1,096	23,1	17,3	1,136	31,7	25,9
1,097	23,3	17,5	1,137	31,9	26,1
1,098	23,5	17,7	1,138	32,1	26,3
1,099	23,7	17,9	1,139	32,3	26,5
1,100	24,0	18,2	1,140	32,5	26,7
1,101	24,2	18,4	1,141	32,8	27,0
1,102	24,4	18,6	1,142	33,0	27,2
1,103	24,6	18,8	1,143	33,2	27,4
1,104	24,8	19,0	1,144	33,4	27,6
1,105	25,0	19,2	1,145	33,6	27,8
1,106	25,2	19,4	1,146	33,8	28,0
1,107	25,5	19,7	1,147	34,1	28,3
1,108	25,7	19,9	1,148	34,3	28,5
1,109	25,9	20,1	1,149	34,5	28,7
1,110	26,1	20,3	1,150	34,7	28,9
1,111	26,3	20,5	1,151	34,9	29,1
1,112	26,5	20,7	1,152	35,1	29,3
1,113	26,7	20,9	1,153	35,4	29,6
1,114	26,9	21,1	1,154	35,6	29,8
1,115	27,2	21,4	1,155	35,8	30,0
1,116	27,4	21,6	1,156	36,0	30,2
1,117	27,6	22,0	1,157	36,2	30,4
1,118	27,8	22,2	1,158	36,4	30,6
1,119	28,0	22,4	1,159	36,6	30,8

[D'après les expériences de *Maerker*, la détermination de la teneur en substance sèche des pommes de terre à l'aide du poids spécifique donne généralement des résultats assez satisfaisants, mais il n'en est pas tout à fait de même pour la teneur en fécule; lorsqu'on a affaire à des tubercules pauvres, le poids spécifique fournit relativement à la fécule des indications tout à fait incertaines, tandis que pour les pommes de terre riches, l'erreur commise varie entre 0,3 et 0,5 pour 100 seulement.]

Méthodes en usage pour la détermination du poids spécifique. — Pour déterminer le poids spécifique des corps solides on peut, comme on le sait, suivre deux méthodes différentes : la méthode indirecte et la méthode directe.

Méthode indirecte. — Dans cette méthode le poids spécifique d'un liquide est rendu égal à celui du corps solide; il suffit alors de déterminer le poids spécifique du liquide, soit à l'aide de l'aréomètre (on se sert souvent du saccharomètre de *Balling*; voyez Sucre), soit par une autre méthode. Pour faire l'expérience avec des pommes de terre, on emploie une solution de sel marin. Dans un vase en verre d'une capacité de 5 à 6 litres on verse environ 2 litres d'une solution de sel marin saturée à la température ordinaire, et dans ce liquide on introduit les pommes de terre à essayer. Celles-ci doivent représenter l'échantillon moyen exact d'une grande quantité (ce à quoi il faut surtout faire attention, parce que la teneur en fécule des différents tubercules oscille entre 9 et 18 pour 100) et avant leur immersion dans la solution salée elles doivent être lavées et ensuite séchées avec un linge mou. On emploie pour l'expérience 20 à 30 tubercules, et une fois ceux-ci dans l'eau salée on ajoute de l'eau pure, en agitant continuellement, jusqu'à ce que la moitié des pommes de terre flotte à la surface et que l'autre moitié tombe au fond. Le poids spécifique du liquide, que l'on détermine

ensuite, correspond au poids spécifique moyen des pommes de terre essayées, et dans la table précédente on cherche la teneur en fécule correspondante. Cette méthode, indiquée primitivement par *Fresenius* et *Schulze*, a été introduite dans la pratique par *Krocker*, qui, dans ce but, a aussi construit un aréomètre; elle donne des résultats se rapprochant assez de la réalité, si l'on procède avec soin.

Méthodes directes. — Le poids spécifique peut, comme on le sait, être exprimé par la formule $d = \frac{p}{v}$, c'est-à-dire qu'il est égal au poids absolu p du corps en question divisé par le poids v de l'eau qu'il déplace.

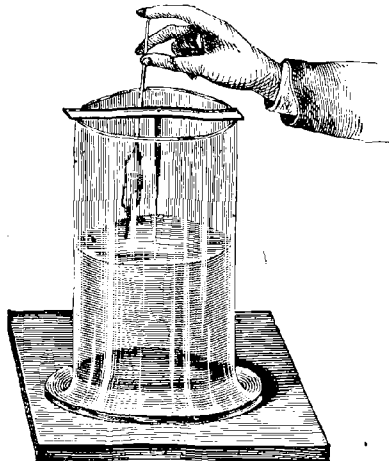


Fig. 134. Appareil de Stohmann, pour la détermination de la densité des pommes de terre.

Méthode de Stohmann. — Cette méthode consiste à mesurer le volume de l'eau déplacée par un certain nombre de pommes de terre. L'appareil, extrêmement simple, se compose d'un vase

cylindrique en verre de 3 litres de capacité (fig. 154 et 155), dans lequel on verse une certaine quantité d'eau, dont on limite et détermine le volume à l'aide d'une tige pointue soudée à une plaque métallique. On peut commencer par verser l'eau avec un vase jaugé, et lorsqu'on a presque atteint le niveau où le liquide doit s'élever, on ajoute le reste de l'eau au moyen d'une pipette ou d'une burette. On s'aperçoit que le niveau est atteint lorsqu'une goutte d'eau monte par adhésion sur la pointe métallique. Si maintenant, avant de remplir le vase, on y met une quantité pesée de pommes de terre et si on y verse de nouveau de l'eau jusqu'à la pointe métallique, en ayant soin de mesurer la quantité versée, on arrive à connaître, d'après la quantité d'eau employée en moins, le volume occupé par les pommes de terre.

Exemple. — Le vase rempli avec de l'eau jusqu'à la pointe contient 1875 C. C. ; après l'introduction de 750 gr. de pommes de terre, il n'a fallu pour le remplissage jusqu'à la pointe que 1203 C. C. d'eau. Le volume de 750 gr. de pommes de terre s'élève, par conséquent, à $1875 - 1203 = 672$ C. C. ; leur poids spécifique est, par suite (d'après la formule $d = \frac{p}{v}$), $\frac{750}{672} = 1,115$. Ce qui correspond, d'après la table donnée page 653, à 21,40 pour 100 de fécule.

Dans la modification que *Schertler* a apportée à l'appareil de *Stohmann*, la différence de niveau entre l'eau et l'eau + les pommes de terre peut être mesurée à l'aide d'une vis terminée en pointe et lue immédiatement sur une échelle (fig. 156).

Appareil de Schwarze. — *Schwarze* a construit un appareil très simple, mais qui, d'après *Nobbe*, donne des résultats incertains. Dans cet appareil on mesure le volume d'eau déplacé par une quantité pesée de pommes de terre, après un écoulement par un ajutage. Mais pour arriver à des résultats exacts il faut observer les précautions suivantes : les pommes de terre doivent être parfaite-

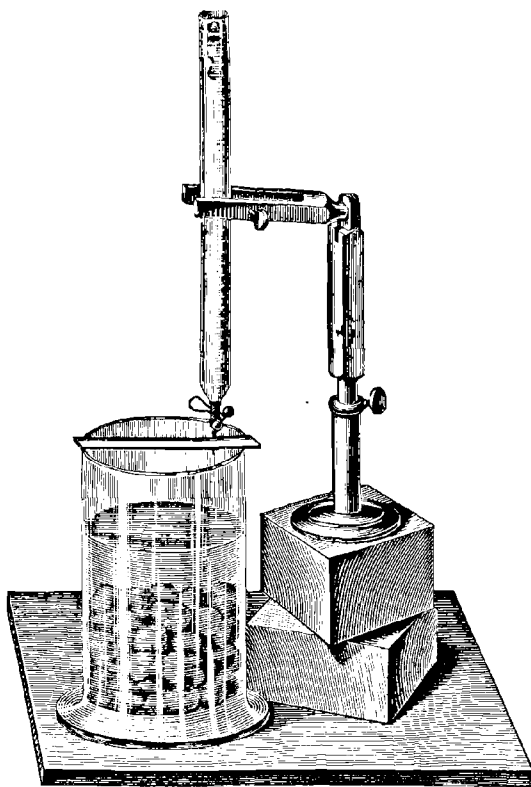


Fig. 155. Appareil de *Stohmann* pour la détermination de la densité des pommes de terre.

ment nettoyées, elles doivent avoir, ainsi que l'eau, une température telle que des bulles d'air ne puissent pas y adhérer (ce que l'on évitera en les plongeant préalablement dans de l'eau) et la surface de l'eau doit toujours être parfaitement tranquille.

Balances hydrostatiques. — Les méthodes le plus fréquemment employées dans la pratique reposent sur la détermination directe du volume des pommes de

terre en les pesant sous l'eau. Il est nécessaire de peser les tubercules dans l'air et dans l'eau; si ensuite on divise le poids dans l'air par le poids dans l'eau, on obtient le poids spécifique.

Balling ainsi que *Fesca* ont construit des balances répondant à ce but (fig. 157 et 158). Le dessin montre suffisamment comment l'opération doit être effectuée. Lorsqu'on fait la tare, le panier en toile métallique *g* doit plonger entièrement dans l'eau; la tare faite, les pommes de terre (ordinairement 8 kgr.) sont pesées dans l'air sur le plateau *f* et ensuite sous l'eau (dans le panier *g*), c'est-à-dire que la balance est remise en équilibre. Le poids *P* nécessaire pour cela (dit poids dans l'eau) représente le poids de l'eau *v* déplacé par 5 kgr. de pommes de terre. Par conséquent, le poids spécifique

d est égal à $\frac{5}{P}$ (d'après la

formule $d = \frac{P}{v}$).

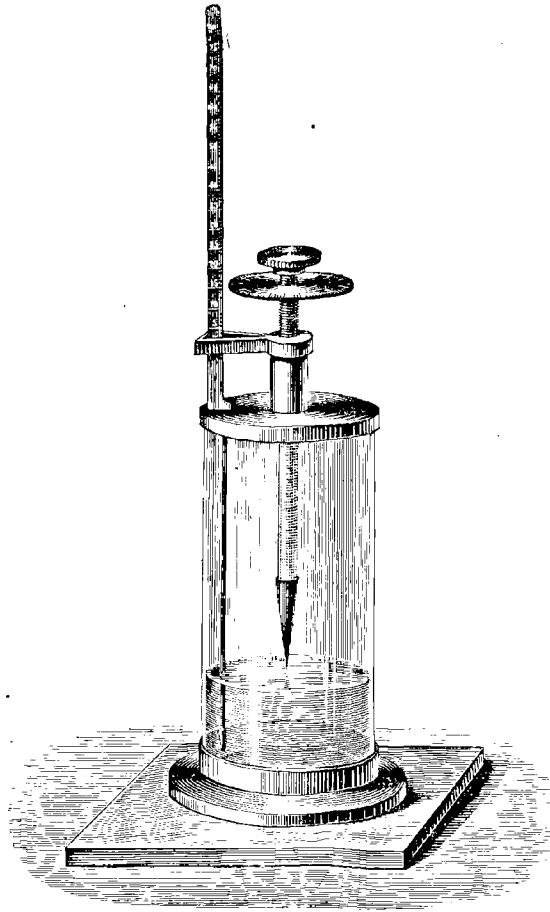


Fig. 156. Appareil de Schertler pour la détermination de la densité des pommes de terre.

Pour rendre l'opération plus rapide, *Hurtzig* (fig. 159) a adapté la balance de *Fesca* au peson à ressort, et *Schwarze* (fig. 160) à une balance décimale avec un poids mobile et une graduation sur le bras le plus long, sur laquelle on peut lire immédiatement les teneurs centésimales en fécule. *Reimann* a construit une très grande balance décimale, qui est supportée par le réservoir à eau (fig. 161). Aux

balances sont ordinairement jointes des tables (de *Fesca* ou de *Balling*), qui font

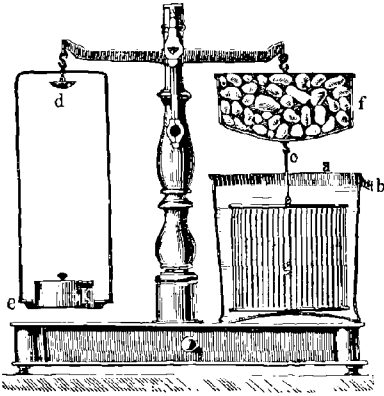


Fig. 157.

Balance hydrostatique pour la détermination de la densité des pommes de terre

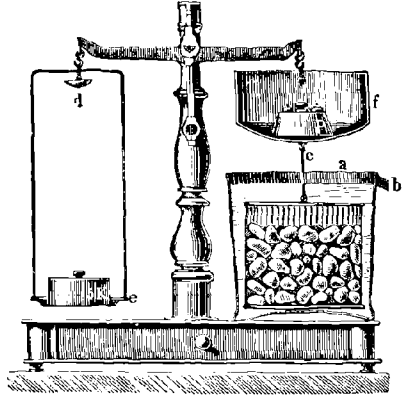


Fig. 158.

connaître, immédiatement, une fois que l'on a déterminé le poids de l'eau déplacée, la teneur en fécule. Nous avons déjà attiré l'attention sur l'inexactitude de ces tables. Mais *Holdefleiss*, et plus récemment *Behrend*, *Maerker* et *Morgen*, ont dressé de nouvelles tables plus exactes (voyez page 633), ce qu'il ne faut pas oublier lorsqu'on achète les appareils.

L'emploi des balances exige l'observation de quelques précautions, sans lesquelles on ne peut pas obtenir de résultats exacts. Les pommes de terre doivent être bien lavées, brossées et séchées avec un linge. Pour les peser dans l'eau il faut se servir d'eau de condensation, qu'il est facile de se procurer, ou d'eau de pluie, mais non d'eau de puits généralement

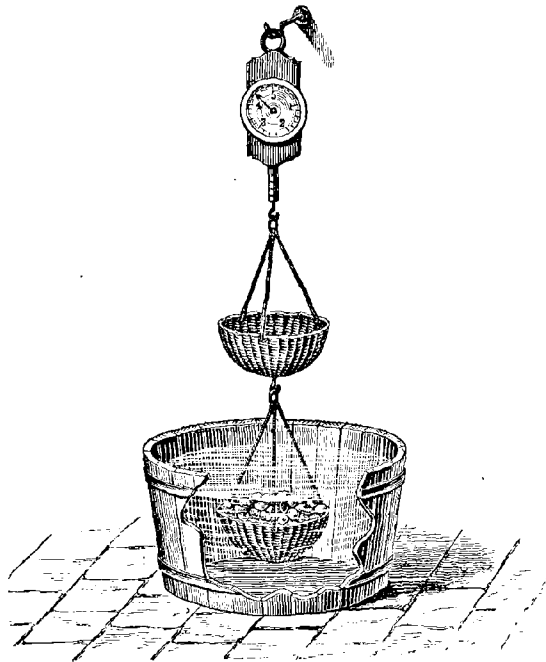


Fig. 159. Balance hydrostatique de Hurlitzig.

dure, parce que le carbonate de calcium que renferme cette eau se précipiterait sur la toile métallique du panier plongeant dans l'eau. La température de l'eau

elle-même doit être de 17°,5, parce que les tables ne sont calculées que pour cette température. Le panier doit, avant et pendant la pesée, être immergé à la même profondeur. On obtient un résultat plus exact en employant les pommes de terre coupées. Lorsqu'on a des pommes de terre atteintes de pourriture sèche, il faut retrancher les parties atteintes; avec des tubercules atteints de pourriture humide, gelés, malades, gâtés, non mûrs ou très germés, la détermination de la teneur en amidon à l'aide du poids spécifique conduit à des résultats complètement faux, parce que les tables ne sont construites que pour des pommes de terre saines; une matière de ce genre ne mérite pas d'être essayée.

Dosage de la fécule par voie chimique. — Ce dosage n'est pas effectué dans les fabriques ordinaires de fécule, mais il l'est fréquemment dans celles qui trans-

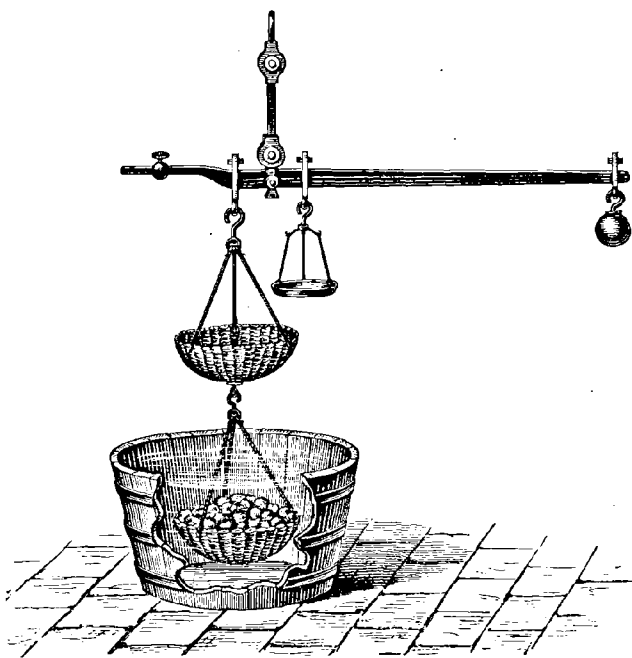


Fig. 160. Balance hydrostatique de Schwarze.

forment la fécule extraite en sucre, en dextrine, etc., parce qu'elles possèdent un laboratoire bien disposé. Pour doser la fécule, on la transforme d'abord en sucre et on détermine la quantité de ce dernier à l'aide d'une solution alcaline de cuivre (*Fehling*).

Pour transformer la fécule de la substance des pommes de terre séchée à l'air, on chauffe une certaine quantité de celle-ci (2 gr.), pendant plusieurs heures, avec de

l'acide sulfurique étendu (50 C. C. d'un acide à 1 pour 100) dans des tubes fermés, ou mieux dans les flacons à pression imaginés par *Lintner* (voy. Chap. XIV, Bière). Ces flacons sont chauffés pendant six heures à 115° dans un bain d'huile ou de paraffine. La transformation en sucre est complète; le sucre est ensuite déterminé par la méthode ordinaire (voy. Glucose). Cependant on n'obtient pas un résultat tout à fait exact par chauffage direct avec de l'acide sulfurique, parce que les substances pectiques ainsi que la cellulose qui se trouvent dans les pommes de terre sont transformées entièrement ou partiellement par l'acide sulfurique en sucre ou en corps qui réduisent également la liqueur de *Fehling* (les pommes de terre contiennent aussi du sucre tout formé, qui est

dosé avec celui résultant de l'action de l'acide sulfurique). Suivant *Holdefleiss*, le résultat obtenu comme il vient d'être dit, rapporté à la substance fraîche, indique une proportion de fécule de 1,5 p. 100 supérieure à celle qui existe réellement. C'est pourquoi il a imaginé une nouvelle méthode, dans laquelle les pommes de terre sont traitées à chaud par l'extrait de malt. Ce dernier ne transforme que l'amidon et laisse non dissous les principes désagrégables par l'acide sulfurique.

La méthode doit être très exacte, mais elle est très compliquée et exige beaucoup d'habitude, ce qui fait qu'elle s'introduira difficilement dans les laboratoires des fabriques; nous nous contenterons donc de renvoyer au mémoire original¹.

Si les pommes de terre renfermaient beaucoup de sucre, il faudrait en faire l'objet d'un dosage spécial, parce que autrement la détermination de la teneur en fécule fournit un résultat trop élevé. On fait digérer pendant quelques

heures avec de l'eau froide, en agitant fréquemment, 10 gr. de la substance sèche; on filtre, on lave le résidu à l'eau froide et, au bain-marie, on évapore le liquide filtré à un petit volume. On ajoute ensuite une toute petite quantité d'acide sulfurique, afin de transformer le sucre de canne en sucre interverti, et on fait bouillir et on dose le sucre par la liqueur de *Fehling*. De la fécule trouvée on n'a plus alors qu'à retrancher la quantité qui correspond au sucre ainsi déterminé. 2,45 gr. d'oxyde de cuivre correspondent à 1 gr. de fécule, et par suite 1 gr. représente 0,4089 gr. de fécule.

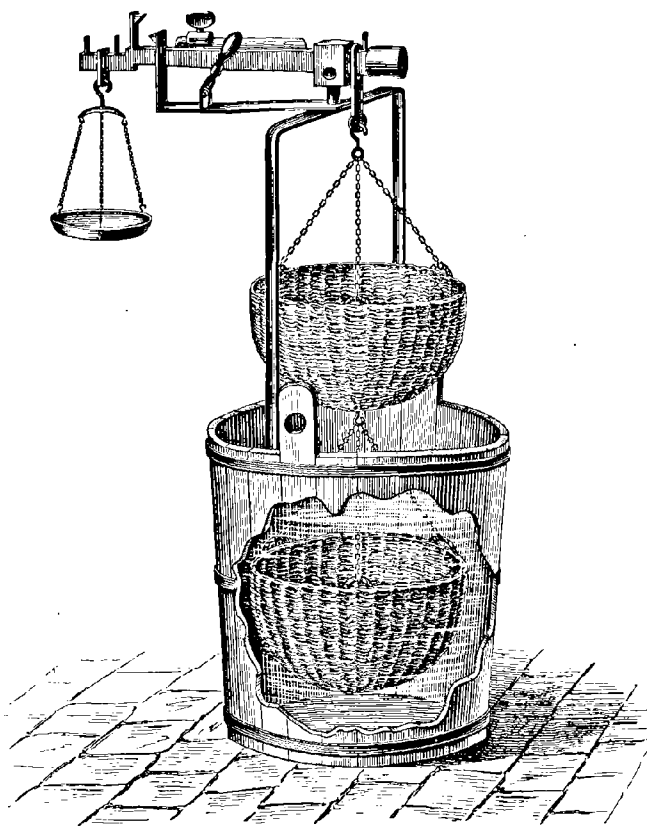


Fig. 161. Balance hydrostatique de Reimann.

¹ Landwirthschaftliche Jahrbücher, 1877, Suppl., p. 281.

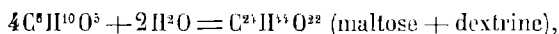
Céréales. — La teneur en amidon des céréales est sujette à beaucoup moins de variations que la teneur en fécule des pommes de terre ; c'est pour cela que dans la plupart des fabriques la matière première n'est pas soumise à l'essai, car en mesurant et pesant celle-ci on obtient des indications suffisantes pour la conduite de la fabrication et le rendement. Cependant si l'on veut, dans le laboratoire, effectuer un essai, il faut procéder par voie chimique, comme il a été dit à propos des pommes de terre (page 638). Voici quelle est la composition moyenne des matières amylacées les plus importantes :

	FROMENT.	MAÏS.	RIZ	
			non décortiqué.	décortiqué.
	pour 100.	pour 100.	pour 100.	pour 100.
Amidon	50 à 75	65,90	86,9	75,7
Gluten	10 à 35	—	—	—
Gomme	1 à 1,5	2,39	—	—
Albumine	0,5 à 1,5	10,04	7,5	7,7
Cendre	0,5	1,58	0,5	0,5
Eau	11 à 16	13,46	—	14,0
Fibre végétale	—	1,58	4,3	2,2
Matière grasse	—	5,11	0,8	0,4

Pratique de l'essai. — Les céréales concassées sont traitées soit par l'acide sulfurique, soit par une infusion de malt, et le sucre formé est dosé à l'aide de la liqueur de *Fehling*. Lorsqu'on emploie l'infusion de malt, il ne faut pas oublier que la digestion doit être prolongée beaucoup plus longtemps que lorsqu'il s'agit de pommes de terre, parce que l'amidon des céréales n'est converti que lentement en sucre par la diastase. Les grains riches en matière grasse, comme le maïs et l'avoine, doivent avant l'analyse être débarrassés de ces matières au moyen de l'éther ou du sulfure de carbone. Lorsqu'il s'agit, par exemple dans les transactions commerciales, de *comparer différentes sortes de froments au point de vue de leur teneur en amidon*, on peut prélever un échantillon de chaque sorte et en séparer l'amidon. On ramollit complètement avec de l'eau 100 gr. de grains de froment, on les triture ensuite dans un mortier de façon à former une bouillie, que l'on enveloppe dans un linge et que l'on pétrit sous l'eau. On met à part l'eau devenue laiteuse et l'on continue de pétrir, jusqu'à ce que, après avoir ajouté de l'eau fraîche, celle-ci ne devienne plus laiteuse. Au bout de douze heures l'amidon s'est déposé ; on le sépare par filtration, on le fait sécher dans une capsule plate à l'air ou à une douce chaleur, et l'on pèse. Le poids trouvé donne la *teneur centésimale en amidon brut*, qui est encore mêlé avec du gluten et d'autres matières étrangères. On peut éliminer le gluten en ajoutant de l'acide acétique à l'eau employée pour la séparation.

La méthode basée sur la *détermination de l'extrait de moult*, indiquée par *Balling*, est d'une exécution facile, mais elle ne donne que des résultats approximatifs. Avec 500 C. C. d'eau, on fait bouillir jusqu'à transformation complète en empois 50 gr. des grains réduits en farine ; on laisse refroidir jusqu'à la température de 60° et l'on ajoute 100 C. C. d'extrait de malt filtré (préparé avec 100 gr. de malt vert ou sec et 1 litre d'eau) ; afin de transformer l'amidon en sucre, on

fait ensuite digérer au bain-marie pendant quatre ou cinq heures à la température de 60°, et après refroidissement on remplit à 1 litre. On filtre le liquide. puis on détermine le poids spécifique du moût ainsi obtenu à l'aide du saccharomètre (voy. Sucre) et on retranche les degrés saccharométriques de l'infusion de malt. Si l'on veut avoir des résultats encore plus exacts, on évapore à sec 100 C. C. du liquide filtré, on dessèche le résidu à 100° et on le pèse. Il est évident que, dans ce cas, il faut aussi retrancher du poids obtenu la quantité d'extrait sec représentée par l'infusion de malt, quantité que l'on détermine en évaporant un volume mesuré de celle-ci et desséchant le résidu à 100°. Dans 100 C. C. du liquide filtré se trouve la substance sèche de 100 C. C. d'extrait de malt. Il faut maintenant calculer à combien d'amidon correspond la proportion centésimale de substance sèche ainsi trouvée, puisque l'amidon en se saccharifiant a absorbé de l'eau et a subi, d'après *Mürcker*, la transformation représentée par l'équation suivante :



c'est-à-dire que 100 parties d'amidon donnent 105,6 parties de maltose + dextrine, et par suite :

$$\frac{\text{teneur centésimale en substance sèche} \times 100}{105,6} = \text{amidon.}$$

Matières premières accessoires. — Dans la fabrication de l'amidon on a besoin de très grandes quantités d'eau. Les différentes méthodes d'extraction exigent aussi l'emploi de quelques substances, dont il faut généralement essayer la pureté; ce sont la *soude* et la *potasse caustiques*, le *carbonate de sodium* et l'*acide chlorhydrique*, dont on fera l'essai d'après les indications données dans les chapitres où il est question de ces substances.

Eau. — L'eau ne doit renfermer aucune substance en suspension et elle doit être tout à fait incolore, cela a une grande importance pour obtenir un amidon d'un bel aspect. Les eaux qui ne présentent pas ces propriétés doivent être filtrées sur de la laine de laitier (ou coton de verre), du noir animal ou des graviers. Les eaux colorées en brun de certains sols tourbeux peuvent être rendues incolores par l'addition d'un peu d'acide sulfurique ou de permanganate de potassium, mais on peut les employer sans inconvénient pour les premiers lavages de l'amidon sans épuration préalable. Les eaux qui ont une mauvaise odeur, provenant de la présence d'hydrogène sulfuré, doivent également être débarrassées de cette odeur par le permanganate de potassium. Une eau dure, renfermant du carbonate de calcium, doit être mélangée avec de l'acide chlorhydrique, parce que sans cela le carbonate de calcium serait précipité pendant la fabrication, les matières colorantes seraient entraînées et la pureté de l'amidon altérée. — Voyez, relativement à l'analyse de l'eau, Chap. I (pages 1 et suivantes).

Produit. Amidon et fécule. — L'amidon (ou la fécule) du commerce n'est jamais chimiquement pur et renferme toujours des quantités variables d'eau; il contient, suivant la matière première qui l'a fourni, de petites quantités de *gluten* ou de *fibres végétales*, suivant la méthode de fabrication, du *carbonate de sodium*, de l'*acide sulfurique* ou de l'*acide chlorhydrique*; l'amidon préparé au moyen de

la méthode par fermentation renferme de l'*acide lactique* libre ; on a trouvé du *sucré* dans quelques sortes ; tous les amidons contiennent de petites quantités de *matières grasses*.

L'essai de l'amidon est généralement borné à la *détermination de la teneur en eau*. — A l'aide du microscope, on peut reconnaître la *provenance* ainsi que les falsifications des différentes sortes d'amidon ; comme les grains d'amidon des différentes plantes varient de forme et de grosseur, il est facile de savoir à quelle espèce on a affaire en mesurant les dimensions des grains (avec le micromètre ou, d'après *Schön*, à l'aide d'une méthode de pesée très précise).

Détermination de la teneur en eau. — La teneur en eau de l'amidon est très variable ; l'amidon vert (c'est-à-dire fraîchement préparé) en renferme jusqu'à 40 pour 100 ; l'amidon séché à l'air en contient de 18 à 25 pour 100 ; les bonnes sortes du commerce ne doivent pas contenir plus de 18 pour 100 d'eau.

On peut effectuer la détermination en desséchant pendant longtemps l'amidon, d'abord à 60° et ensuite à 100 ou 125° dans un milieu dont l'air est aussi raréfié que possible. — Dans la pratique, on emploie, au lieu de cette méthode compliquée, deux autres procédés, qui permettent de déterminer facilement et rapidement la teneur en eau ; l'un est dû à *Scheibler*, l'autre à *Bloch*.

*a. Méthode de Scheibler*¹. — Cette méthode, d'une exécution facile, repose sur le principe suivant : L'amidon, qui renferme plus de 11,4 pour 100 d'eau, cède facilement cet excès à l'alcool marquant 90° (= un poids spécifique de 0,8339), tandis qu'un amidon plus pauvre en eau prend lui-même de l'eau à cet alcool, jusqu'à ce qu'il ait atteint une teneur de 11,4 pour 100. L'augmentation ou la diminution de la teneur en eau de l'alcool employé est facile à constater d'après son poids spécifique.

D'après *Scheibler*, on verse dans un flacon bouchant à l'émeri 100 C. G. (85,59 gr.) d'alcool à 90° (= une densité de 0,8339) à la température de 15°,55, puis on y ajoute $\frac{85,59}{2} = 41,7$ gr. de l'amidon à essayer, on agite fréquemment pendant une heure, on filtre sur un filtre sec et à l'aide d'une balance de *Mohr* (voy. *Sucré*) ou d'un aréomètre convenable, on détermine le poids spécifique de l'alcool écoulé. *Scheibler* a déterminé par une série d'expériences les changements de poids spécifique qu'éprouve l'alcool au contact de l'amidon avec des teneurs en eau différentes, et il a dressé une table indiquant la teneur en eau de l'amidon qui correspond au poids spécifique de l'alcool.

¹ *Dingler's Journ.*, t. CXCH, p. 504.

TABLE DE SCHEIBLER

pour la détermination de la teneur en eau de l'amidon, d'après le poids spécifique que présente l'alcool à 0,8339 de densité, après que 2 parties en poids de ce dernier sont restées en contact avec une partie en poids d'amidon ayant la teneur en eau indiquée dans la table (température : 13°,55).

TENEUR en eau de l'amidon	POIDS SPÉCIFIQUE de l'alcool	TENEUR en eau de l'amidon	POIDS SPÉCIFIQUE de l'alcool	TENEUR en eau de l'amidon	POIDS SPÉCIFIQUE de l'alcool
0	0,8226	22	0,8455	44	0,8645
1	0,8254	25	0,8465	45	0,8651
2	0,8245	24	0,8474	46	0,8658
3	0,8255	25	0,8484	47	0,8665
4	0,8262	26	0,8495	48	0,8675
5	0,8271	27	0,8502	49	0,8680
6	0,8281	28	0,8511	50	0,8688
7	0,8291	29	0,8520	51	0,8695
8	0,8500	30	0,8529	52	0,8705
9	0,8511	31	0,8538	53	0,8710
10	0,8525	32	0,8547	54	0,8716
11	0,8535	33	0,8555	55	0,8725
12	0,8546	34	0,8565	56	0,8731
15	0,8558	35	0,8571	57	0,8758
14	0,8570	36	0,8579	58	0,8745
15	0,8582	37	0,8587	59	0,8755
16	0,8594	38	0,8595	60	0,8760
17	0,8405	39	0,8605	61	0,8767
18	0,8416	40	0,8612	62	0,8775
19	0,8426	41	0,8620	65	0,8785
20	0,8456	42	0,8627	64	0,8791
21	0,8449	45	0,8655	65	5,8798

b. Méthode de Bloch. — Bloch (1855) a introduit dans la pratique, sous le nom de *féculemètre*, un instrument qui a pour but principal la détermination de la teneur en eau de la fécule de pommes de terre. La méthode est basée sur l'hypothèse suivante : La fécule pure, non altérée par la chaleur ou l'action des acides, mise en contact avec un excès d'eau, absorbe de l'eau en formant, d'après Bloch, un hydrate, qui occupe un volume constant. Si on délaye dans l'eau 10 gr. de fécule parfaitement sèche, ils occupent, après qu'on les a laissés se déposer tranquillement, un volume de 17,567 C. C. Si maintenant on traite de la même manière une fécule contenant une quantité quelconque d'humidité, le précipité qui se déposera aura un volume plus petit et en rapport avec la proportion d'eau contenue dans la fécule.

Pour mesurer le volume des précipités, on se sert de l'instrument construit par Bloch. Cet instrument consiste en deux tubes de verre de diamètres différents et

soudés ensemble : le tube inférieur, gradué et fermé par en bas, a 22 cm. de long et 15 millim. de diamètre intérieur ; le tube supérieur, bouché à l'émeri, a une longueur de 48 cm. et un diamètre intérieur de 28 millim. Le tube inférieur est destiné à recevoir la fécule et il indique la teneur en fécule réelle, qu'on peut lire sur la graduation ; le tube supérieur sert d'entonnoir. Pour graduer l'instrument, on verse dans le tube inférieur 17,567 C. C. d'eau, on fait une marque sur le niveau et on divise en 100 parties l'espace compris entre cette marque et le fond du tube ; chaque division correspond alors évidemment à 1 pour 100 de fécule sèche, la différence d'avec 100 représente la teneur en eau.

Pour effectuer une expérience en triture avec de l'eau, de façon à obtenir une bouillie bien homogène, 10 gr. d'un échantillon moyen de fécule et on introduit le mélange dans le féculomètre avec de l'eau, on lave bien le vase où l'on a effectué le mélange, on ajoute cette eau dans l'instrument, puis on bouche celui-ci et l'on agite avec soin. On fait tomber dans le tube inférieur la fécule qui adhère sur la partie intérieure et on laisse reposer pendant deux heures. Avec de la fécule pure, il se forme un dépôt nettement limité.

[D'après les expériences de *Bondonneau*, le féculomètre, exact dans la plupart des cas, peut causer une erreur de 5 pour 100, lorsque la fécule renferme de la fibre végétale ou du sable, ou qu'elle a été mélangée avec de la pulpe de pommes de terre pulvérisée. Il est par suite nécessaire d'examiner préalablement la fécule, afin de savoir si on peut l'essayer à l'aide de cet instrument. Dans ce but, on délaye 5 gr. de fécule dans 100 C. C. d'eau environ, puis on ajoute 3 à 4 C. C. d'une solution concentrée de soude caustique, qui dissout la fécule en formant une matière translucide et incolore, si elle est pure, tandis que la liqueur est louche et plus ou moins jaune, si elle est impure. En ajoutant alors un grand excès d'acide chlorhydrique, toute la masse se fluidifie, et au bout de quelque temps les matières étrangères (sable, fibres végétales) forment un dépôt, qu'on examine au microscope, après avoir décanté le liquide surnageant.]

*Falsifications de l'amidon et de la fécule*¹. — L'amidon et la fécule peuvent être falsifiés avec des substances minérales ou des substances organiques. Parmi les premières, on emploie surtout le *plâtre*, la *craie*, le *spath pesant* (sulfate de baryum), l'*argile*, etc. En déterminant la teneur en cendre, qui ne doit pas dépasser 1 pour 100, on est renseigné sur la quantité, et l'analyse qualitative de la cendre par les méthodes ordinaires fait connaître l'espèce de la substance ajoutée. On peut aussi transformer l'amidon en dextrine et maltose par traitement à 60° avec de l'extrait de malt, rassembler le résidu sur un filtre pesé, dessécher à 100° et peser. Le résidu se compose des substances minérales insolubles + la fibre végétale.

La falsification avec des matières *organiques* consiste à ajouter une fécule moins chère à une fécule d'un prix plus élevé. Comme on l'a déjà dit, cette falsification peut être découverte à l'aide du microscope.

Mayet a indiqué une méthode pratique pour distinguer les *différents amidons* ou *fécules*, lorsqu'ils sont mélangés ensemble, ainsi que pour découvrir les *falsi-*

¹ Voyez BOLLEY et KOPP, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^e édit. française, p. 911 et suiv.

fications avec les farines. On mélange 5 gr. de la substance à essayer avec 5 gr. d'une solution d'hydroxyde de potassium à 25 pour 100 et 60 gr. d'eau. D'après la consistance et la transparence de la gelée ainsi obtenue, on peut distinguer les différentes sortes de matières féculentes et leurs mélanges. La fécule de pommes de terre donne une gelée transparente fortement opaline, solide au bout d'une demi-heure; l'amidon de froment (et en général l'amidon des céréales) fournit une bouillie opaque laiteuse qui, au bout d'une demi-heure, n'est pas encore solide et ne dépose pas d'amidon; l'arrowroot forme une masse liquide qui, malgré plusieurs agitations, laisse déposer de l'amidon, tandis que le liquide surnageant paraît clair; la fécule de bryone est transformée en une gelée très fluide et d'une teinte légèrement citrine; la farine de haricots donne un mucilage peu épais, jaune verdâtre, non transparent. Cette méthode n'est pas applicable à tous les cas, mais elle rend de grands services lorsqu'on a affaire à des falsifications grossières.

Résidus. — Les résidus de la fabrication de la fécule ou de l'amidon sont de deux sortes : les résidus proprement dits, qui constituent une matière très précieuse pour la nourriture du bétail, et les eaux de lavage, qui, lorsque la fabrication de l'amidon a lieu dans une exploitation agricole, peuvent être employées pour la fertilisation des prairies, mais qui, le plus souvent, sont évacuées sans être utilisées.

Les *eaux de lavage*, qui, outre les éléments solubles de la matière première employée, contiennent de l'amidon mélangé mécaniquement, ne sont pas généralement essayées; cependant, si l'on veut déterminer approximativement leur teneur en matière amylacée, qui offre seule quelque intérêt, on opère par la méthode qui consiste à transformer l'amidon en dextrine et maltose au moyen de l'extrait de malt.

Les *résidus utilisables* de la fabrication varient beaucoup de composition, suivant la matière première employée ou la méthode suivie pour l'extraction. La *pulpe* (résidu de la fabrication de la fécule de pommes de terre) contient environ 88 pour 100 d'eau, 0,5 à 0,6 pour 100 de cellulose, 0,7 à 1,3 pour 100 de matières albuminoïdes, 7 à 10 pour 100 de fécule et 0,4 à 0,8 pour 100 de cendre. Les *résidus de la fabrication de l'amidon de froment* se composent de gluten, d'amidon et des enveloppes du grain. Dans les fabriques qui peuvent utiliser directement ces résidus pour la nourriture du bétail, on ne fait point d'analyses régulières; une détermination de l'amidon ne peut offrir de l'intérêt que dans quelques cas isolés, détermination qu'il est facile d'effectuer par l'un des procédés indiqués précédemment.

2. DEXTRINE.

Généralités. — Dans les fabriques de dextrine, qui généralement sont en même temps des fabriques de fécule ou d'amidon, la *matière première* et le *produit* sont soumis à des essais journaliers, parce que la valeur commerciale de celle-là ainsi que de celui-ci varie avec la teneur. La fabrication est réglée d'après les enseignements fournis par la pratique.

Matières premières. — La principale *matière première* de la fabrication de la dextrine est la *fécule de pommes de terre*, pour l'essai de laquelle on se borne à déterminer la teneur en fécule; de même, dans les fabriques où l'on se sert des pommes de terre, afin d'éviter des pertes en fécule, il suffit de déterminer la teneur en fécule des tubercules. Comme *matières premières accessoires*, on emploie dans la fabrication de la dextrine, soit des acides étendus : *acides azotique, sulfurique, chlorhydrique, oxalique*, dont la pureté doit être essayée qualitativement, ou du *malt* (rarement), qui n'est point essayé.

Fabrication. — Les enseignements fournis par la pratique, ainsi que quelques réactions qualitatives, à l'aide desquelles on reconnaît si la décomposition de fécule est complète, suffisent pour le *contrôle de fabrication*.

Produit. — Dans les fabriques, on essaie régulièrement le *produit*, afin de déterminer sa valeur commerciale, parce que la composition des différentes dextrines du commerce est extrêmement variable. Il faut surtout déterminer la teneur en dextrine; l'eau, le *glucose* et la *substance insoluble* — provenant de la fabrication — doivent aussi être souvent déterminés, parce que la dextrine est fréquemment l'objet de falsifications.

Matières premières. Fécule de pommes de terre. — *Teneur de la fécule de pommes de terre.* — On trouve celle-ci en déterminant l'eau; 100 — eau = fécule (voy. p. 642).

Pommes de terre. — *Teneur des pommes de terre en fécule* (voy. p. 632).

Matières premières accessoires. — Les acides étendus, comme les *acides azotique, sulfurique, chlorhydrique, oxalique*, doivent être essayés qualitativement, et quantitativement si leur valeur commerciale est en question (voyez les chapitres où il est question de ces acides). Il ne faut pas oublier que les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique doivent être exempts d'acide arsénique; les acides chlorhydrique et azotique ne doivent pas contenir de chlore libre, parce que ce dernier passe dans la dextrine, et les couleurs préparées avec une dextrine ainsi altérée perdent de leur intensité lorsqu'elles sont appliquées sur papier ou sur tissus.

Relativement au *malt*, voyez le Chapitre XVI, *Alcool*.

Fabrication. — L'expérience ainsi que la couleur du produit fourniront des indications suffisantes sur la durée de la transformation de l'amidon en dextrine; on peut cependant essayer aussi de temps en temps un échantillon de la matière en voie de transformation; à cet effet, on dissout l'échantillon dans l'eau bouillante, on étend avec de l'eau froide et on essaie pour amidon en ajoutant une solution d'iode (iode et iodure de potassium dissous dans une quantité d'eau telle que la solution offre une coloration brun clair). Tant qu'il se produit une coloration bleue, il y a encore de l'amidon non décomposé; une coloration rouge brunâtre indique que la transformation est suffisante.

Produit. Dextrine. — On rencontre dans le commerce des sortes de dextrine très différentes; elles sont généralement sous forme de poudres fines blanches ou jaune pâle, ou plus ou moins colorées, sans saveur et devenant humides à l'air; mais on trouve aussi dans le commerce de la dextrine sous forme de masses compactes ou de sirop. Toutes les sortes commerciales ne sont jamais pures, mais elles renferment, outre la dextrine, de la fécule ou du glucose, et souvent

aussi du sable ou du sulfate de baryum, etc., ajoutés avec intention, ainsi que des substances introduites par le procédé de fabrication, par exemple des acides minéraux et organiques. La teneur en ces diverses combinaisons est extrêmement variable. Le sirop de dextrine préparé avec du malt contient de la maltose (pour le dosage de celle-ci, voyez dans le Chapitre XVI, *Alcool*).

On reconnaît la dextrine pure à ce qu'elle est complètement soluble dans l'eau et qu'elle peut être incinérée sans résidu ; à ce que sa solution a une réaction neutre et qu'elle est colorée par l'iode non pas en bleu, mais en brun rouge. La dextrine est insoluble dans l'acide tannique ainsi que dans l'eau de baryte, et, de la liqueur de *Fehling*, elle ne sépare du protoxyde de cuivre qu'après une longue ébullition.

Dosage de la dextrine. — Le procédé de *Roussin* est basé sur l'insolubilité de la dextrine pure dans l'alcool concentré et sa solubilité dans l'alcool étendu. La solution aqueuse d'une quantité pesée de dextrine commerciale est évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, puis mélangée avec son volume d'alcool à 90 p. 100 ; la dextrine précipitée est lavée avec de l'alcool de même concentration, desséchée et pesée. Du produit ainsi obtenu on dissout 1 gr. dans 10 C. C. d'eau, et à cette solution on ajoute 30 C. C. d'alcool à 56 pour 100, 4 gouttes d'une solution de perchlorure de fer à 26 pour 100 et quelques décigrammes de craie en poudre (afin de précipiter la gomme qui peut se trouver présente, laquelle s'est combinée avec l'hydroxyde de fer). On agite le tout convenablement, on filtre et on lave le résidu sur le filtre avec de l'alcool à 56 pour 100. Dans le liquide filtré, on sépare ensuite de nouveau la dextrine avec de l'alcool à 95 pour 100. Au bout de vingt-quatre heures, on peut décanter l'alcool, dissoudre le précipité dans un peu d'eau et évaporer à siccité au bain-marie dans une petite capsule pesée. Avec les nombres trouvés, il est facile de calculer la teneur centésimale de la dextrine essayée.

Recherche du glucose. — Pour découvrir, d'après *Barfoed*, la présence du glucose, on fait bouillir une solution de la dextrine avec une solution d'acétate de cuivre (préparée en dissolvant dans l'eau 1 gr. d'acétate neutre de cuivre, ajoutant 5 C. C. d'acide acétique à 38 pour 100 et étendant avec de l'eau à 200 C. C.) ; au bout de quelques instants il se sépare du protoxyde rouge de cuivre, si la dextrine renferme du glucose ; la dextrine pure ne réduit pas la solution d'acétate de cuivre.

Détermination des éléments solubles et insolubles. — Dans ce but, on traite 50 gr. de la dextrine séchée à l'air par 500 C. C. d'eau ; on filtre, on évapore, puis on dessèche à 110° une partie pesée du liquide filtré dans un tube chauffé au bain d'huile, en faisant passer à travers le tube un courant d'air desséché sur de l'acide sulfurique. Le poids du résidu complètement sec donne la somme des substances qui se trouvaient en dissolution. Les *substances insolubles* sont recueillies sur un filtre desséché à 100° et pesé ; et après dessiccation à 100° on en détermine le poids. Les substances insolubles sont formées par de l'amidon et des éléments minéraux. Pour déterminer la quantité de ces derniers, on peut incinérer une partie des substances insolubles. Si cela présente quelque intérêt, on recherche les différentes substances que la cendre peut contenir, d'après les méthodes analytiques ordinaires. Pour doser l'*amidon*, il faudrait traiter la partie

insoluble par l'acide sulfurique ou l'infusion de malt, d'après *Holdefleiss*, et ensuite déterminer la quantité du sucre formé au moyen de la liqueur de *Fehling* (voy. p. 658). — Dans la partie soluble, on peut aussi doser le glucose par titrage avec la liqueur de *Fehling*. Mais comme l'ébullition avec les tartrates alcalins transforme un peu de dextrine en sucre, la liqueur de *Fehling*, qui renferme un tartrate alcalin, ne convient pas pour avoir des résultats tout à fait exacts, et l'erreur sera d'autant plus forte, que l'ébullition aura duré plus longtemps. Mais si on ne fait bouillir que pendant quelques minutes, l'erreur sera si faible qu'on pourra la négliger (*Rumpf* et *Heinzerling*). Dans ces derniers temps, *Bondonneau* et *Laugier* ont essayé cette méthode et ils ont confirmé les indications de *Rumpf* et *Heinzerling*; même en faisant bouillir la solution avec la liqueur cuprique pendant 15 minutes, on obtient encore des résultats exacts. Dans la pratique, pour se rendre compte de la qualité d'une dextrine, on effectue simplement un essai d'impression sur tissu.

Teneur en eau de la dextrine commerciale. — Pour déterminer la teneur en eau, on chauffe au bain d'huile, à 110°, 2 ou 3 gr. de dextrine placés dans un tube en U, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de diminution de poids. On accélère la dessiccation complète de la dextrine en faisant passer à travers le tube un courant d'air desséché sur de l'acide sulfurique. La perte de poids représente la teneur en eau.

Les analyses suivantes, publiées par *Förster*, montrent combien est variable la composition des différentes dextrines du commerce :

	Dextrine prima.	Amidon gris foncé.	Dextrine brune.	Gomme- line.	Dextrine vieille.	Amidon gris clair.
Dextrine	72,45	70,45	65,60	59,71	49,78	5,54
Glucose	8,77	1,92	7,67	5,76	1,42	0,24
Substances insolubles (amidon, cendres, etc.)	15,14	19,07	14,51	20,64	30,80	86,47
Eau	5,64	7,68	14,25	13,89	18,00	7,05

3. GLUCOSE (SUCRE DE FÉCULE, SUCRE DE RAISIN).

Généralités. — Dans la fabrication du glucose, qui est fréquemment combinée avec celle de la fécule, la *matière première* et le *produit* sont soumis à un contrôle journalier, tandis que la *fabrication* n'est réglée que sur les données de l'expérience ou par quelques réactions chimiques qualitatives. Il est nécessaire d'essayer la pureté de quelques-unes des *matières premières accessoires*.

Matière première. — La *principale matière première* est la *fécule de pommes de terre* des fabriques de fécule. (Dans ces derniers temps, mais seulement dans un petit nombre de localités, on a aussi traité pour glucose les *céréales* et le *riz*; cependant le maïs, cultivé en Amérique sur une grande échelle, prépare une grande concurrence au sucre de fécule, car il s'est établi dans ce pays, pour l'emploi de cette matière, une industrie pleine d'avenir.) Pour la préparation du glucose la teneur en fécule offre seule de l'importance. Les *matières premières accessoires* sont généralement des *acides* (sulfurique, azotique, sulfureux), dont la

pureté est essayée qualitativement. Le *malt* n'est employé que rarement, et il n'est l'objet d'aucun essai. En outre, la *Pierre calcaire* (carbonate de calcium) dont on se sert pour la neutralisation, doit être de bonne qualité et le *noir animal* employé pour la décoloration a aussi besoin d'être surveillé et essayé.

Produit. — Comme le sucre de fécule du commerce est constitué par un mélange très variable de glucose et d'autres substances, il est l'objet d'essais journaliers. Généralement il importe seulement de connaître approximativement la *teneur en glucose*, que l'on détermine ordinairement à l'aide du *poids spécifique*. On peut effectuer un dosage exact de ce sucre au moyen de la liqueur de *Fehling*. On ne se sert que rarement de la *méthode polarimétrique* à cause de son inexactitude. Fréquemment on détermine la teneur en *substance fermentescible*, parce que cela offre une grande importance pour certaines branches d'industrie (*méthode par fermentation*). Le glucose du commerce contient toujours des quantités de dextrine variables avec le procédé de fabrication et que l'on peut déterminer au moyen de la méthode de *Roussin* (page 647). Pour découvrir les *falsifications avec des substances minérales*, on incinère le produit et on fait l'analyse de la cendre obtenue. La teneur en cendre des glucoses ne doit pas dépasser 0,4 pour 100 et la majeure partie de la cendre doit être formée de sulfate de calcium.

Les *résidus*, le *sulfate de calcium* et les *boues* sont utilisés comme engrais sans être essayés.

Matière première. Fécule de pommes de terre. — *Teneur en fécule pure.* — La teneur en fécule pure est trouvée par détermination de l'eau; 100 — eau = fécule (voy. page 642).

Voyez page 640 pour la détermination de la teneur en amidon des autres matières premières, comme les *céréales*, le *riz*, le *maïs*.

Matières premières accessoires. — Les matières premières accessoires sont, s'il s'agit de la transformation de l'amidon en sucre, des acides ou du malt (rarement). On emploie les *acides sulfurique* et *azotique*, que l'on essaie au point de vue de leur concentration, ainsi que pour savoir s'ils ne renferment pas quelque substance nuisible; pour l'acide sulfurique, il faut bien faire attention à ce qu'il soit exempt d'arsenic, parce que depuis quelque temps on rencontre fréquemment de l'arsenic dans le glucose du commerce. L'essai est effectué qualitativement d'après les méthodes en usage. (Voyez le chapitre où il est question de ces acides.)

Le malt, qui n'est encore qu'exceptionnellement employé pour la transformation de la fécule (préparation de sirop de glucose), ne fait pas l'objet d'un essai. (Pour l'essai du malt, voyez Chapitre XVI, *Alcool*.)

Pour la neutralisation des acides, on emploie de la *craye*; celle-ci doit être du carbonate de calcium aussi pur que possible, elle doit être exempte d'oxyde. (Pour son essai, voyez Sucre de betteraves.) Lorsqu'on n'a à saturer que de petites quantités d'acide, on se sert fréquemment de *carbonate de sodium*. (Voyez pour son essai, page 457.) Afin d'obtenir un produit blanc, on emploie souvent pour la transformation de la fécule de l'*acide sulfureux* sous forme de *sulfite de calcium* sec ou dissous, dont la pureté n'a pas besoin d'être essayée.

Le *noir animal* est une autre matière première accessoire, qu'on emploie à

l'état pulvérulent pour la cuite et la clarification, sous forme de grains pour la filtration. Il ne doit pas contenir de *sulfate de calcium*, de *chaux* et de *sels (alcalins)* solubles. Pour la recherche de ces substances, ainsi que pour la détermination de la valeur commerciale du noir animal, voyez *Sucre de betteraves*. Nous ferons encore remarquer que dans la fabrication du sucre de fécule la présence du *sulfate de calcium* n'offre pas beaucoup d'inconvénients, tandis que dans l'industrie du sucre de betteraves cette substance est évitée avec le plus grand soin, ou du moins sa proportion ne doit pas dépasser 0,5 p. 100.

Fabrication. — Elle est conduite d'après les données fournies par l'expérience. — La marche de la *transformation de la fécule* peut cependant être suivie chimiquement. La transformation de l'amidon est achevée dès qu'un échantillon refroidi n'est plus coloré en bleu ou en rouge par la solution d'iode. Mais aussitôt que l'iode ne produit plus de réaction, le liquide donne avec l'alcool concentré (à 92 p. 100) un précipité blanc de dextrine. Dans la pratique, on continue l'ébullition jusqu'à ce que l'alcool ne donne plus de précipité dans un nouvel échantillon, c'est-à-dire jusqu'à ce que la dextrine soit transformée en sucre. (D'après *Anthon*, de grandes quantités de sucre de fécule empêchent la précipitation de la dextrine par l'alcool, c'est pourquoi on ne peut pas déterminer avec certitude, au moyen de l'alcool, si la transformation de l'amidon est complète.)

Dans la *préparation du sirop* on ne fait pas bouillir jusqu'à ce qu'un échantillon ne soit plus coloré en violet ou en rougeâtre par la solution d'iode, mais jusqu'à ce qu'il offre la couleur du rhum ou de l'iode; dans ce cas, le sirop renferme beaucoup de dextrine, mais pas d'amidon non décomposé.

Produit. Glucose. — C'est un produit de composition très variable; souvent il n'est pas sec, mais offre une consistance pâteuse et une couleur jaune sale ou grise, due à la présence de matières étrangères. Les sortes commerciales contiennent en moyenne pour 100: 0,4 de *cen dre*, 18 à 20 d'*eau*, 60 de *sucre fermentescible* (glucose, maltose, etc.) et 20 à 24 de *substances organiques non fermentescibles* (dextrine, etc.). — La composition des sirops est encore plus variable; lorsqu'ils ont été préparés avec le malt, ils renferment de grandes quantités de maltose, si celle-ci n'a pas été transformée par ébullition avec un acide.

La détermination de la teneur en *glucose pur* ou seulement en *substances fermentescibles* est ce qu'il y a de plus important; il est aussi quelquefois nécessaire de doser *l'eau* et la *cen dre*.

Essai qualitatif du glucose. — Tous les procédés sont basés sur la réduction de sels métalliques ou de matières colorantes organiques. C'est *Becquerel* qui le premier a indiqué qu'une solution alcaline de cuivre est réduite par le glucose, et *Trommer* a montré la sensibilité extraordinaire de cette réaction: d'après ce dernier, on peut encore découvrir 0,00001 de partie de glucose à l'aide de la solution alcaline de cuivre. *Icery* se sert d'une dissolution de sulfate de cuivre dans une lessive de soude concentrée; la solution bleu foncé, bouillie avec 3 volumes du liquide à essayer, se colore en un beau violet au bout de quelques minutes, en présence de glucose. *Barfoed* emploie une solution d'acétate de cuivre mélangée avec de l'acide acétique, avec laquelle on pourrait encore découvrir 0,01 de partie de sucre de raisin; suivant *Warren Müller*, on ne peut

pas se servir du formiate de cuivre. D'après *Böttger*, on peut aussi employer pour la recherche du glucose une solution alcaline d'oxyde de bismuth; dans ce cas le bismuth est précipité à l'état métallique. (Pour préparer le réactif on dissout dans l'eau de l'azotate de bismuth, on ajoute une grande quantité d'hydroxyde de potassium, ce qui élève un peu la température du mélange, puis on fait couler lentement goutte à goutte une solution d'acide tartrique, jusqu'à ce que le précipité qui prend naissance se redissolve.) *Sachse* et *Brumpe*, ainsi que *Heinrich*, se servent d'une solution d'iodure de mercure contenant des quantités variables d'alcali. D'après *Schmidt*, l'acétate neutre de plomb et l'ammoniaque, ajoutés à une solution de glucose, produiraient un précipité blanc se colorant en rouge par l'ébullition. *Mulder* a recommandé l'indigo comme réactif du glucose (solution aqueuse d'indigotine mélangée avec de l'acide sulfurique); l'indigo bouilli avec la solution alcaline du glucose est décoloré (il est réduit en indigo blanc soluble dans les alcalis); d'après *Vogel*, la matière colorante du tournesol est également détruite par le sucre de raisin, qui, suivant *Braun*, réduit aussi l'acide picrique en acide picramique, dont la couleur rouge de sang est encore parfaitement évidente, même lorsque les liqueurs sont très fortement étendues.

Dosage du glucose. — Il existe de nombreuses méthodes pour le dosage du glucose. Pour déterminer la teneur d'une sorte commerciale en glucose ou en substances étrangères solubles, on se sert dans la plupart des cas du procédé d'*Anthon*.

Procédé d'Anthon. — Ce procédé est très répandu dans la pratique, bien que son exactitude laisse à désirer, parce qu'il n'indique pas la teneur réelle d'une solution en glucose. Il consiste à déterminer le poids spécifique d'une solution saturée à 15°, et il est basé sur cette hypothèse, qu'une solution à parties égales de sucre et d'eau possède un poids spécifique de 1,2060. Pour faire une expérience, on pèse dans une éprouvette 75 gr. du glucose à essayer et on ajoute 75 gr. d'eau distillée; on abandonne ce mélange à lui-même pendant 1 ou 2 jours en l'agitant fréquemment, et l'on détermine ensuite le poids spécifique de la dissolution décantée claire, soit à l'aide d'un aréomètre, soit par pesée directe de 100 C.C. du liquide et division du poids trouvé par 100. Afin d'éviter tout calcul, *Anthon* a dressé une table, qui indique immédiatement la teneur centésimale en matières étrangères correspondant au poids spécifique de la dissolution. Il est nécessaire que la température de celle-ci soit exactement de 15°, parce que la table n'est calculée que pour cette température.

Table pour la détermination de la pureté du glucose, d'après Anthon.

POIDS SPÉCIFIQUE de la solution de sucre saturée à 15°	TENEUR DU GLUCOSE en substances étrangères p. 100	POIDS SPÉCIFIQUE de la solution de sucre saturée à 15°	TENEUR DU GLUCOSE en substances étrangères p. 100
1,2060	0	1,2489	23
1,2082	1	1,2506	24
1,2104	2	1,2522	25
1,2125	3	1,2535	26
1,2147	4	1,2548	27
1,2169	5	1,2561	28
1,2189	6	1,2578	29
1,2208	7	1,2587	30
1,2228	8	1,2605	31
1,2247	9	1,2618	32
1,2267	10	1,2655	35
1,2284	11	1,2649	34
1,2300	12	1,2665	35
1,2317	13	1,2680	36
1,2355	14	1,2695	37
1,2350	15	1,2710	38
1,2368	16	1,2725	39
1,2386	17	1,2740	40
1,2404	18	1,2755	41
1,2422	19	1,2770	42
1,2440	20	1,2785	43
1,2456	21	1,2800	44
1,2475	22	1,2815	45

Méthode par fermentation. — Depuis quelque temps le glucose est employé en grande quantité dans un certain nombre d'industries qui ont surtout intérêt à savoir combien un glucose renferme de *substance non fermentescible et de substance fermentescible*. La teneur en éléments minéraux est facile à déterminer par incinération, mais pour trouver aussi les *substances organiques non fermentescibles*, il est nécessaire de soumettre l'échantillon à une *fermentation directe*. Sous l'influence de celle-ci, le glucose se dédouble en alcool et acide carbonique; d'après la perte de poids occasionnée par le dégagement de l'acide carbonique, on peut se rendre compte de la quantité du glucose présent. La fermentation est effectuée dans l'un des appareils représentés par les figures 162 et 165. A un échantillon pesé du glucose (environ 5 gr.) on ajoute un peu d'acide sulfurique ou tartrique et environ 20 C.C. de levure de bière fraîchement lavée et délayée avec de l'eau en une bouillie peu épaisse. La fermentation doit être effectuée à la température de 30° environ, qu'il est facile d'obtenir en plaçant l'appareil dans un bain-marie. Les appareils eux-mêmes n'ont pas besoin d'être décrits. — La vapeur d'eau qui se dégage en même temps que l'acide carbonique est retenue par un tube à

chlorure de calcium ou par de l'acide sulfurique. Après la fermentation, il faut chauffer le liquide, afin d'expulser tout l'acide carbonique; pour expulser complètement ce dernier, il est convenable de faire passer à travers l'appareil un courant d'air sec. La différence entre les poids de l'appareil pesé avant et après la fermentation fait connaître la quantité de l'acide carbonique dégagé.

On peut aussi employer sans inconvénient l'appareil de *Will et Frésenius* qui sert pour le dosage de l'acide carbonique (fig. 164). On peut, relativement à son maniement, si l'on trouve la figure insuffisante, pour le faire com-

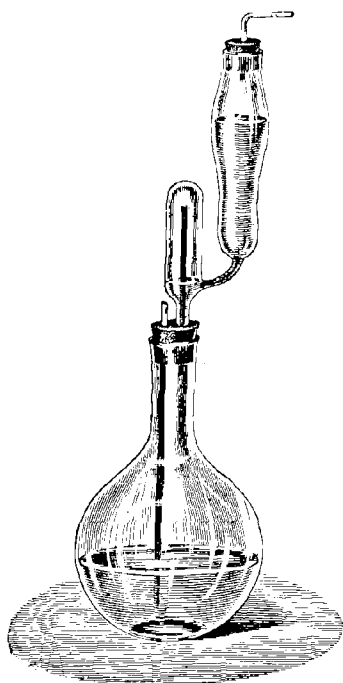


Fig. 162. Appareil pour le dosage du glucose par fermentation.



Fig. 163. Appareil pour le dosage du glucose par fermentation.

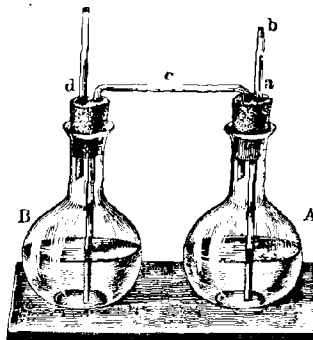


Fig. 164. Appareil de Frésenius et Will pour le dosage de l'acide carbonique.

prendre, se reporter au *Traité d'analyse quantitative de Frésenius*, 4^e édit. française, page 374.

Le dédoublement du glucose par la fermentation peut, comme on le sait, être représenté par l'équation $C^6H^{12}O^6 = 2CO^2 + 2C^2H^6O$. Suivant *Bolley*, 100 parties de glucose donnent 48,5 parties d'acide carbonique, c'est-à-dire que 1 partie de ce dernier correspond à 2,07 parties de glucose; mais, d'après les expériences de *Pasteur*, il ne se dédouble en alcool et en acide carbonique que 95 à 96 pour 100 du sucre, tandis que 4 à 5 pour 100 se transforment d'une autre manière; par con-

séquent 1 partie d'acide carbonique correspond à 2,16 parties de glucose. Si l'on veut déterminer l'alcool produit par la fermentation, afin d'en déduire la teneur en sucre, les appareils à dessiccation sont inutiles; une fois la fermentation terminée, l'alcool est séparé du liquide par distillation et dosé dans le liquide distillé. (Pour les méthodes à suivre, voyez les Chapitres XIV, XV et XVI.) Dans le glucose, on ne considère comme substance fermentescible que la dextrose; la dextrine est regardée comme non fermentescible. Nous devons faire remarquer que la *maltose* fermente aussi directement et qu'elle existe probablement dans la plupart des glucoses du commerce, du moins lorsque l'inversion de la fécule, lors de la préparation du glucose, n'a pas été complète ou que la transformation a été produite au moyen d'acides très faibles; mais dans tous les cas la maltose se trouve à côté de la dextrine dans les glucoses et les sirops pour la préparation desquels on a employé le malt. La question de savoir si la dextrine est ou n'est pas fermentescible n'est pas encore résolue; d'après les récentes expériences de *Delbrück*, la dextrine (mais seulement 80 pour 100 de celle-ci) est fermentescible, lorsque la levure est accompagnée de diastase active (infusion de malt); cependant, dans les conditions ordinaires et sans addition de malt, elle doit être considérée non directement fermentescible.

Dosage du glucose d'après Fehling. — Parmi les nombreuses méthodes proposées pour le dosage exact du glucose, celle de *Fehling*, que le premier nous avons recommandée comme la meilleure, a été mise en doute par un si grand nombre de chimistes et l'objet de si nombreuses attaques, que c'est avec raison qu'elle porte le nom de *la plus calomniée*. Ce fut *Soxhlet*, qui montra la plus vive opposition aux résultats obtenus primitivement par *Fehling* et par un grand nombre d'autres expérimentateurs, notamment en ce qui concerne la proportion de l'oxyde de cuivre réduite par le glucose, et que *Fehling* considérait égale à 10 : 1 (c'est-à-dire que 1 équivalent de glucose peut réduire 10 équivalents de bioxyde de cuivre en protoxyde); *Soxhlet* avait même été conduit à émettre cette opinion, qu'un dosage exact du glucose au moyen de la solution alcaline de cuivre n'est pas possible par la méthode pondérale, tandis qu'il ne niait pas l'exactitude du dosage volumétrique. — Comme des chimistes distingués, tels que *Neubauer*, *Claus* et *Landolt*, avaient déjà contrôlé la méthode de *Fehling* et confirmé son exactitude en opérant dans les conditions prescrites par *Fehling*, cet objet fut remis en question dès que l'on eut connaissance des recherches de *Soxhlet*. *Ulbricht*, *Maercker*, *Morgen*, *Behrend* et tout récemment *Allihn* ont montré que le pouvoir réducteur du glucose varie avec la quantité de liqueur de *Fehling* ajoutée, comme l'avait trouvé *Soxhlet*, mais ils ont aussi trouvé qu'en observant rigoureusement les précautions indiquées par *Fehling*, notamment celles relatives à la concentration, la proportion de l'oxyde de cuivre réduite par le glucose était assez constante, qu'elle était à peu près égale à 10 : 1; que même le dosage pondéral du glucose à l'aide de la liqueur de *Fehling* pouvait être considéré comme l'un des procédés les plus exacts qui existent en chimie analytique. — Mais nous devons encore faire remarquer que l'analyse doit être effectuée avec l'observation rigoureuse des précautions indiquées par *Fehling*.

L'analyse peut être faite de deux manières différentes: on peut choisir le procédé *volumétrique*, qui consiste à ajouter dans une solution de cuivre dont la

richesse est connue autant de solution de glucose qu'il en faut pour réduire tout le bioxyde de cuivre en protoxyde; ou bien on peut suivre la méthode *pondérale*, c'est-à-dire mélanger la solution de glucose avec un excès de la solution de cuivre et peser le protoxyde de cuivre séparé tel quel ou après l'avoir réduit à l'état métallique au moyen de l'hydrogène.

Préparation de la solution de Fehling. — Dans 200 C. C. d'eau environ on dissout 34,652 gr. de sulfate de cuivre parfaitement pur et bien desséché à l'air. Dans un deuxième vase, on dissout dans 400 C. C. d'eau à peu près 175 gr. de cristaux de tartrate de potassium et de sodium pur (sel de Seignette) et 125 gr. d'hydroxyde de potassium. (Au lieu d'hydroxyde de potassium¹ on peut aussi employer 480 C. C. d'une solution d'hydroxyde de sodium à 1,14 de densité.) On ajoute peu à peu, en agitant, la première solution à la seconde, puis on étend à 1 litre le liquide coloré en bleu foncé. 10 C. C. de cette dissolution contiennent 0,55 gr. de sulfate de cuivre et correspondent à 0,05 de glucose anhydre (d'après *Fehling*). La solution doit être conservée dans des flacons bien bouchés, parfaitement pleins, et placés dans un endroit frais et sombre (ou dans des flacons en verre foncé), parce que sous l'influence de la lumière ou en attirant l'acide carbonique, elle s'altère et laisse alors précipiter du protoxyde de cuivre lorsqu'on la chauffe seule. D'après *Fehling* et d'après *Frésenius*, on peut empêcher cette précipitation en ajoutant de nouveau un peu d'alcali; cependant il vaut mieux, suivant *Märcker*, conserver séparément les deux dissolutions, c'est-à-dire mettre la solution de cuivre et la solution alcaline de sel de Seignette chacune dans un flacon d'un demi-litre. Dans tous les cas, il est convenable, avant d'employer la ou les solutions, d'en faire bouillir une petite quantité (10 C. C. avec 40 C. C. d'eau) dans une capsule pendant quelques minutes, et de ne s'en servir que s'il ne se dépose pas de protoxyde de cuivre. On fixe le titre de la solution avec du glucose pur.

Préparation du glucose pur. — Afin d'obtenir du glucose pur anhydre pour la fixation du titre, *Soxhlet* a indiqué² le procédé suivant, qui permet d'en préparer de grandes quantités :

On prépare d'abord une petite quantité de glucose anhydre qui, lors de la préparation de la masse principale, sert pour produire la cristallisation. A cet effet, on chauffe au bain-marie, à 45°, 500 C. C. d'alcool à 90 pour 100 avec 20 C. C. d'acide chlorhydrique fumant, et l'on introduit en 4 ou 5 fois dans ce liquide 100 grammes de sucre de canne pur en poudre. En remuant avec soin la masse, le sucre de canne est dissous et transformé en sucre interverti. On abandonne le liquide à lui-même, en ayant soin de l'agiter vivement et souvent, dès que, au bout de six ou huit jours, des cristaux de glucose apparaissent; un ou deux jours plus tard, il s'est déposé dans le liquide devenu jaune une quantité plus grande (environ 10 gr.) de glucose pulvérulent, que, par filtration et séchage au moyen de papier buvard, on sépare de l'eau-mère. Pour préparer la masse principale de glucose, on chauffe au bain-marie à 45°, dans une grande éprouvette

¹ *Soxhlet* conseille de préparer immédiatement avant chaque expérience la solution de sel de Seignette et d'hydroxyde de sodium.

² *Moniteur scientifique*, 1882, p. 101.

en verre, un mélange de 12 litres d'alcool à 90 pour 100 et de 480 C. C. d'acide chlorhydrique fumant et, agitant continuellement, on y introduit en plusieurs fois 4 kgr. de sucre raffiné en poudre, en faisant attention à ce que, pendant toute la durée de l'opération, la température ne dépasse pas 50°. Au bout de deux heures, le sucre est dissous et interverti, la solution est devenue incolore. On laisse refroidir le liquide, on y introduit le glucose anhydre préparé comme il vient d'être dit et on agite vivement, aussi souvent que possible. Au bout de quelques heures commence la séparation d'une poudre cristalline fine et blanche, et après douze heures, 70 à 80 pour 100 de la quantité extractible ont cristallisé. On laisse encore reposer pendant vingt-quatre heures, puis on filtre; on absorbe le liquide adhérent aux cristaux et on lave avec de l'alcool à 90 pour 100, jusqu'à ce qu'un échantillon du sucre ne donne plus la réaction du chlore en solution concentrée. On déplace l'alcool hydraté avec de l'alcool absolu et l'on sèche le sucre à une douce chaleur.

Le glucose ainsi préparé n'étant pas encore complètement pur, on le soumet à une nouvelle cristallisation. La *cristallisation* dans l'alcool éthylique absolu ne donne qu'un très faible rendement; mais *Soxhlet* a trouvé dans l'alcool méthylique un excellent dissolvant, à l'aide duquel on peut aussi préparer du glucose anhydre pur et bien cristallisé.

On prend l'alcool méthylique commercial le plus pur et, afin de le rendre encore plus pur, on le mélange avec $\frac{1}{5}$ de son poids d'eau, on agite bien et on distille au bain-marie; mais on n'emploie que les premiers cinquièmes du liquide distillé, qui ont en général un poids spécifique de 0,810 à 20°. On fait bouillir pendant 5 à 10 minutes environ le glucose pulvérulent, préparé, comme on l'a dit plus haut, avec de l'alcool méthylique ayant la densité indiquée, on filtre et refroidit la solution rapidement; celle-ci se trouble immédiatement par le refroidissement, par suite de la formation d'aiguilles cristallines, sans qu'il se sépare de glucose sous forme de sirop. Si l'on agite la solution de temps en temps, la formation des cristaux augmente rapidement, et au bout de vingt-quatre heures, la majeure partie du sucre s'est séparée en cristaux.

Pour obtenir des croûtes bien cristallisées, il faut, d'après *Soxhlet*, faire bouillir pendant 10 à 15 minutes environ un excès de glucose avec de l'alcool méthylique que, par addition d'eau (environ $\frac{1}{20}$ de volume), on porte au poids spécifique de 0,825 (à 20°), puis filtrer et abandonner la solution au repos pendant six semaines.

Si l'on dissout du glucose hydraté cristallisé dans l'alcool méthylique, il ne cristallise également que du glucose anhydre, tandis que *Soxhlet* n'a pas pu réussir à faire cristalliser dans l'alcool méthylique du glucose impur du commerce, bien qu'il se dissolvait en toutes proportions dans l'alcool méthylique bouillant.

Soxhlet, opérant avec du glucose pur, est arrivé aux résultats suivants pour le rapport entre la quantité du bioxyde de cuivre réduit et celle du sucre : 0,5 gr. de glucose dans une solution à 1 pour 100 correspondent à 105,2 C. C. de la liqueur de *Fehling* non étendue; 0,5 gr. dans une solution à 1 pour 100 correspondent à 101,1 C. C. de la liqueur de *Fehling* étendue de 4 volumes d'eau; le rapport entre la quantité de l'oxyde de cuivre réduit et celle du glucose

varie par suite de 10,50 : 1 à 10,11 : 1. La dilution de la solution de cuivre et de la solution de sucre diminue le pouvoir réducteur, un excès de cuivre l'augmente.

Fixation du titre.— Maintenant on détermine le pouvoir réducteur de la solution de glucose pur sur la liqueur de *Fehling* préparée comme il a été dit plus haut. 50 C. C. de cette dernière solution (ou des volumes égaux, c'est-à-dire 25 C. C. de la solution de cuivre et 25 C. C. de solution de sel de Seignette, si les deux dissolutions sont conservées séparément ; voyez plus haut), additionnés ou non d'un ou de plusieurs volumes d'eau, sont portés à l'ébullition dans une capsule profonde. Dans cette solution bouillante on fait couler à l'aide d'une pipette 50 C. C. d'une solution de glucose à 1 pour 100 (1 gr. dans 100 C. C.) préparée d'avance, on fait bouillir pendant 10 minutes et l'on verse tout le liquide sur un grand filtre à plis. Une grande portion du liquide filtré est sursaturée par l'acide acétique et essayée pour cuivre avec le ferrocyanure de potassium⁴. Si le liquide filtré renferme du cuivre, il faut faire une nouvelle expérience avec moins de solution de cuivre et la même quantité de sucre ; on continue ces expériences, jusqu'à ce qu'on ait trouvé deux quantités de solution de cuivre ne différant l'une de l'autre que de 0,1 C. C., et dont l'une donne un liquide filtré contenant encore du cuivre, l'autre un liquide n'en contenant pas. On peut alors considérer la moyenne comme la quantité de solution de cuivre qui est exactement suffisante pour la décomposition de la quantité de sucre. Si, par exemple, on a obtenu avec 50 C. C. de solution de sucre à 1 pour 100, en employant 50,4 C. C. de solution de cuivre et 50,4 C. C. de solution de sel de Seignette et d'hydroxyde de sodium, un liquide filtré exempt de cuivre, et si 50,5 C. C. de solution de cuivre ont donné un liquide filtré contenant du cuivre, la moyenne sera 50,45 C. C., c'est-à-dire que 50 C. C. d'une solution de sucre à 1 pour 100 pourront décomposer 100,9 C. C. de solution de *Fehling*. On peut contrôler l'expérience en renversant l'opération, c'est-à-dire en traitant la solution de *Fehling* — 100 C. C. — avec des quantités variables de sucre et essayant le liquide filtré avec le ferrocyanure de potassium.

On peut aussi de cette façon fixer le titre de la liqueur de *Fehling* avec une solution de sucre à 1/2 pour 100, de même qu'avec la liqueur étendue de 1, 2, 3, ou 4 volumes d'eau.

Nous ferons encore remarquer que le rapport entre la quantité de la solution de *Fehling* réduite et celle du sucre n'est pas constant, mais qu'il varie avec la concentration et la quantité du réactif et de la solution de sucre ; le titre est purement empirique, et il ne convient que dans les conditions où l'expérience a été effectuée.

[La liqueur de *Viollette*, qui n'est qu'une modification de la liqueur de *Fehling*, se prépare de la manière suivante :

On commence par dissoudre dans 140 C. C. environ d'eau distillée 56,46 gr. de sulfate de cuivre cristallisé pur, sec et non effleuri, et à cet effet on place le sel

⁴ Pour la recherche du cuivre dans le liquide filtré, la réaction du ferrocyanure de potassium est la plus sûre et la plus sensible, puisque 0,2 C. C. de solution de *Fehling* étendus avec 400 C. C. d'eau peuvent encore être nettement reconnus.

avec l'eau dans une petite capsule en porcelaine, puis on agite jusqu'à dissolution complète à l'aide d'une baguette de verre qu'on laisse dans la capsule; d'autre part, on dissout 200 gr. de sel de Seignette pur dans 500 C. C. de lessive de soude à 1,199 de densité (— 24° B.) ou 600 C. C. de lessive de soude à 1,180 de densité (= 22° B.), en introduisant dans un ballon jauge d'un litre le sel de Seignette et la lessive, et facilitant la dissolution par l'agitation du vase légèrement chauffé au bain-marie. On verse alors avec précaution et lentement la dissolution de sulfate de cuivre dans la solution alcaline du sel de Seignette, en la faisant couler le long de la baguette de verre. On interrompt l'opération de temps à autre pour agiter le ballon, afin de dissoudre le précipité qui se forme. On lave à plusieurs reprises la capsule et l'agitateur avec de l'eau distillée, et on ajoute les eaux de lavage au liquide contenu dans le ballon. Lorsqu'il ne reste plus de traces de cuivre dans la capsule, on ajoute de l'eau distillée dans le ballon, de façon à le remplir jusqu'au trait de jauge, on agite et on laisse refroidir. Quand le liquide est revenu à la température de 15°, on ajoute encore un peu d'eau distillée de façon à compléter le volume exactement à 1 litre. Cela fait, on applique la paume de la main gauche sur l'ouverture du vase, on le soulève de l'autre main en appuyant fortement et on le renverse à plusieurs reprises de façon à bien mélanger le liquide; on reconnaît qu'il en est ainsi lorsqu'on n'aperçoit plus dans le ballon ni précipité, ni aucune strie dans la masse du liquide, qui doit être d'un beau bleu transparent.

10 C. C. de la liqueur de *Viollette* ainsi préparée correspondent à 0,05265 gr. de glucose, ou à 0,05 gr. de sucre de cannes.]

Pratique de l'analyse. Méthode volumétrique. — S'il s'agit de déterminer la teneur en sucre d'un glucose, il faut opérer dans les conditions où a été fixé le titre purement empirique. On commence donc par préparer une solution du glucose; et dans cette solution on détermine par une expérience préliminaire avec la liqueur de *Fehling* (décomposition reconnaissable à la disparition de la couleur bleue) la teneur en glucose anhydre pur. Cela fait, on prépare une solution de sucre à 1 pour 100, dont on ajoute des quantités différentes à 50 C. C. de liqueur de *Fehling*, on fait bouillir pendant deux minutes et on essaie le liquide filtré avec le ferrocyanure de potassium. La moyenne de deux expériences, dont l'une a donné un liquide filtré exempt de cuivre, l'autre un liquide en contenant encore, est le résultat exact; la solution de *Fehling* est employée non étendue ou étendue avec 1, 2, 5, etc., volumes d'eau, suivant la manière dont on a procédé pour la détermination du titre.

Comme avec les liquides colorés il est plus difficile de produire la réaction du cuivre avec le ferrocyanure de potassium, et que d'un côté la réaction avec l'hydrogène sulfuré donne encore de plus mauvais résultats, *Soxhlet* procède de la manière suivante :

Dans un gobelet de verre on fait bouillir pendant une minute environ le liquide filtré avec quelques gouttes de la solution de sucre, et on laisse reposer pendant 3 ou 4 minutes. On décante ensuite le liquide contenu dans le gobelet, et on essuie le fond de ce dernier avec un morceau de papier à filtrer blanc, que l'on enroule autour d'une baguette de verre. Si la solution renfermait encore du cuivre, celui-ci est séparé par l'ébullition avec la solution de sucre sous forme de protoxyde

et il colore le papier en rouge, parce que pendant que le liquide était abandonné au repos, il s'est rassemblé au fond du vase. De grandes quantités de cuivre donnent sur les parois et le fond du gobelet un enduit rouge facilement et sûrement reconnaissable.

Le titrage avec la solution de *Fehling*, effectué comme il vient d'être dit, donne des résultats très exacts; suivant *Soxhlet*, les valeurs trouvées ne doivent pas différer de celles calculées de plus de $\pm 0,2$ p. 100.

[Le titrage commercial des glucoses est ordinairement effectué de la manière suivante : On introduit dans un ballon jaugé de 100 C. C. 1 gr. de la substance exactement pesée, on ajoute environ 50 C. C. d'eau distillée; on agite en faisant tourner le ballon et, la dissolution achevée, on remplit le ballon jusqu'au trait de jauge. Après avoir mélangé la liqueur par retournement, on la filtre et on remplit une burette divisée en dixièmes de C. C. D'autre part, on introduit dans un tube à essais 10 C. C. de liqueur de *Viollette*, dont 10 C. C. équivalent à 0,05263 gr. de glucose (p. 658), on porte ce liquide à l'ébullition et l'on y fait tomber goutte à goutte la liqueur sucrée contenue dans la burette, en observant les précautions qui seront indiquées plus loin, à propos du dosage du sucre de cannes par inversion (voy. p. 711). Lorsque la réduction de la solution de *Fehling* est achevée, on lit sur la burette combien on a employé de C. C. de la solution sucrée et avec ce nombre on calcule la teneur centésimale du glucose essayé.

On a employé, par exemple, 6,1 C. C. de solution sucrée; or 6,1 C. C. contiennent 0,05263 gr. de glucose, et 100 C. C., correspondant à 1 gr. du glucose soumis à l'essai, en renfermeront $\frac{0,05263 \times 100}{6,1} = 0,8627$ gr.; le glucose essayé contient par suite $0,8627 \times 100 = 86,27$ p. 100 de sucre.

On peut, à l'aide de la table suivante, dressée par *Viollette*, trouver immédiatement sans calcul la teneur centésimale en sucre du glucose essayé (10 C. C. de liqueur de *Viollette* étant égaux à 0,05263 gr. de glucose).

TABLE DE VIOLETTE.

NOMBRE DE C. C. de solution de glucose employés	GLUCOSE p. 100	NOMBRE DE C. C. de solution de glucose employés	GLUCOSE p. 100	NOMBRE DE C. C. de solution de glucose employés	GLUCOSE p. 100
5,5	95,69	9,2	57,21	12,9	40,80
5,6	95,99	9,3	56,59	13,0	40,49
5,7	92,54	9,4	55,99	15,1	40,18
5,8	90,74	9,5	55,40	15,2	39,87
5,9	89,20	9,6	54,82	15,3	39,57
6,0	87,72	9,7	54,26	13,4	39,28
6,1	86,28	9,8	53,71	15,5	38,99
6,2	84,89	9,9	53,16	15,6	38,70
6,3	85,54	10,0	52,65	15,7	38,42
6,4	82,24	10,1	52,11	15,8	38,14
6,5	80,97	10,2	51,60	15,9	37,87
6,6	79,75	10,3	51,10	14,0	37,59
6,7	78,55	10,4	50,61	14,1	37,33
6,8	77,40	10,5	50,15	14,2	37,06
6,9	76,28	10,6	49,65	14,3	36,81
7,0	75,19	10,7	49,19	14,4	36,55
7,1	74,15	10,8	48,75	14,5	36,30
7,2	73,10	10,9	48,29	14,6	36,05
7,3	72,10	11,0	47,85	14,7	35,80
7,4	71,12	11,1	47,42	14,8	35,56
7,5	70,18	11,2	46,99	14,9	35,32
7,6	69,25	11,3	46,58	15,0	35,09
7,7	68,35	11,4	46,17	15,1	34,86
7,8	67,48	11,5	45,77	15,2	34,63
7,9	66,62	11,6	45,37	15,3	34,40
8,0	65,79	11,7	44,98	15,4	34,18
8,1	64,98	11,8	44,60	15,5	33,96
8,2	64,19	11,9	44,25	15,6	33,74
8,3	63,41	12,0	43,86	15,7	33,52
8,4	62,66	12,1	43,50	15,8	33,31
8,5	61,92	12,2	43,14	15,9	33,10
8,6	61,20	12,3	42,79	16,0	32,90
8,7	60,50	12,4	42,45	16,1	32,69
8,8	59,81	12,5	42,11	16,2	32,49
8,9	59,14	12,6	41,77	16,3	32,29
9,0	58,48	12,7	41,44	16,4	32,09
9,1	57,84	12,8	41,12	16,5	31,90

Les glucoses du commerce contiennent rarement plus de 80 pour 100 de sucre; leur teneur moyenne est de 68,82 pour 100, d'après Ritter.]

Méthode pondérale. — Cette méthode a été étudiée avec soin par différents expérimentateurs. Mais, d'après les récents travaux de *Soxhlet*¹, tous les anciens modes opératoires donnent lieu à des erreurs plus ou moins grandes.

Autrefois, lorsque le mélange de sucre et de liqueur de *Fehling* avait été bouilli pendant deux minutes, on filtrait rapidement sur un double filtre à aspiration. Ce précipité lavé était calciné dans un creuset de *Rose* avec le filtre jusqu'à incinération de ce dernier et réduit au milieu d'un courant d'hydrogène; le cuivre séparé était ensuite pesé. Mais la méthode est inexacte parce que la solution de *Fehling* employée en excès ne peut pas être complètement éliminée du filtre par le lavage; le résultat est par suite trop élevé et a besoin d'être corrigé. D'après *Märcker*, il faut du cuivre pesé retrancher 0,0004 gr. à 0,0014 gr., la quantité de solution de *Fehling* employée étant de 10 à 40 C. C.; suivant *Soxhlet*, avec 200 à 400 C. C. on doit retrancher 0,020 gr., tandis que *Holdefleiss* conseille de déduire 5 milligr., y compris la cendre du filtre.

On évite complètement cette erreur si, d'après la méthode de *Soxhlet*, on emploie pour la filtration de l'amiante au lieu de papier, et si l'on effectue la réduction dans le tube à amiante où la filtration a été faite. *Soxhlet* se sert pour ces expériences d'un petit tube à chlorure de calcium droit (long de 120 millim. environ et d'un diamètre intérieur de 13 millim.), dont la boule est à moitié remplie de fibres d'amiante pas trop molles placées aussi transversalement que possible. On lave l'amiante à l'eau bouillante, on dessèche et on pèse le tube, puis on le met en communication avec un flacon aspirateur ou une pompe, et à l'aide d'un entonnoir on verse le liquide avec le précipité; on lave ce dernier d'abord à l'eau bouillante, puis deux fois avec de l'alcool absolu et enfin deux autres fois avec de l'éther. On chasse l'éther au moyen d'un courant d'air, et à l'aide d'un bouchon et d'un tube de verre on fait communiquer l'orifice inférieur du tube à filtration avec un appareil à hydrogène, on incline celui-là et l'on chauffe la boule contenant l'oxyde de cuivre à l'aide d'une petite flamme, dont la pointe se trouve à 5 centimètres au-dessous de la boule. La réduction est terminée en 2 ou 3 minutes. On laisse refroidir le tube dans le courant d'hydrogène, on y fait passer un courant d'air et on le pèse. (Le tube peut servir plusieurs fois, après qu'on en a éliminé le cuivre par un lavage à l'acide azotique.)

*Holdefleiss*² a proposé de peser le cuivre sous forme de bioxyde; à cet effet, le protoxyde de cuivre et la cendre du filtre sont humectés dans le creuset avec de l'acide azotique, et l'azotate de cuivre formé est décomposé lentement et avec précaution. *Soxhlet* pense que de cette manière on ne doit pas obtenir de résultats exacts, parce que l'azotate de cuivre basique qui prend naissance se sublimerait à 250°, phénomène qui, jusqu'à présent, n'avait pas été observé. Comme le dosage pondéral du glucose avec la liqueur de *Fehling* donne des résultats plus élevés que la méthode volumétrique, le pouvoir réducteur étant plus grand en présence d'un excès de cuivre, toutes les expériences doivent être effectuées exactement dans les mêmes conditions. *Märcker*, *Behrend* et *Morgen*³, et plus

¹ *Moniteur scientifique*, 1882, p. 103.

² *Landwirtschaftliche Jahrbücher*, 1877, Suppl. Heft.

³ *Chemische Centralblatt*, 1878, p. 584

tard *Allihn*¹, opérant par la méthode pondérale, ont tenu compte de cette circonstance. Il faut donc toujours employer une égale quantité de liqueur de *Fehling*, toujours l'étendre avec un volume d'eau déterminé, faire bouillir, ajouter au liquide en pleine ébullition des quantités égales de solution sucrée ne contenant pas plus de 1 pour 100 de sucre, faire bouillir pendant deux minutes et filtrer, comme il a été dit précédemment. (On emploiera, par exemple, 60 C. C. de liqueur de *Fehling*, ou 50 C. C. de solution de sel de Seignette et 30 C. C. de solution de cuivre, 60 C. C. d'eau et 25 C. C. de solution de sucre.) Si maintenant on fait agir des quantités variables de solution, mais sur une quantité toujours constante de liqueur de *Fehling*, si ensuite on introduit dans un système de coordonnées les valeurs pour chaque quantité de sucre employée, on obtient une courbe, qui représente graphiquement le rapport entre la quantité du cuivre réduit et celle du sucre. Cette courbe est déterminée par l'équation générale

$$y = a + bx + cx^2,$$

à l'aide de laquelle on peut calculer les constantes *a*, *b* et *c*.

Märcker, *Behrend* et *Morgen* ont aussi déterminé directement trois points de la courbe et *Allihn* onze. Il est maintenant facile de calculer une série de nombres (ou, par interpolation, les termes intermédiaires correspondants) qui correspondent aux valeurs, telles qu'elles ont été déterminées par l'analyse dans les quantités de cuivre pesées. *Märcker* a inscrit les valeurs sur une feuille de papier quadrillé dont les traits étaient distants d'un millimètre, puis il les a réunies par des lignes, et l'examen de la courbe ainsi construite lui a fait connaître directement les résultats de l'analyse; *Allihn* a dressé une table très complète, que nous donnons dans les pages suivantes (et où sont calculées les valeurs *x* correspondant à toutes les valeurs *y* entre 10 et 463 mgr. de cuivre); dans cette table, on peut lire directement les quantités de glucose correspondant aux quantités de cuivre trouvées.

Nous devons encore faire remarquer que les glucoses du commerce ont une composition très variable, et que, lorsque le dosage est effectué avec la solution de *Fehling*, les résultats sont d'autant plus élevés que les sucres essayés sont plus impurs. Comme on l'a déjà dit précédemment, tous les glucoses, suivant la méthode à l'aide de laquelle ils ont été préparés, renferment plus ou moins de *maltose*, et surtout lorsque l'inversion de la fécule a été produite avec des quantités insuffisantes d'acide ou des acides très étendus. Comme ce sucre, qui se classe entre la dextrine et la dextrose, est également réduit par la liqueur de *Fehling*, il en résulte qu'il est également calculé sous forme de glucose, bien que son pouvoir réducteur ne soit égal qu'aux deux tiers de celui de la dextrose (d'après *Märcker*, 100 parties de maltose sèche réduisent 147 parties de bioxyde de cuivre, tandis que 100 parties de dextrose en réduisent 220,5 parties). Jusqu'à présent, on ne connaît pas de méthodes satisfaisantes pour séparer la maltose d'avec la dextrose. Relativement aux récentes recherches de *Soxhlet* sur le pouvoir réducteur de la maltose, nous nous contenterons de renvoyer au mémoire original².

¹ Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie, t. III, p. 250.

² *Moniteur scientifique*, 1882, p. 408.

TABLE D'ALLIHN.

CUIVRE Milligrammes	GLUCOSE Milligrammes	CUIVRE Milligrammes	GLUCOSE Milligrammes	CUIVRE Milligrammes	GLUCOSE Milligrammes
10	6,1	50	25,9	90	45,9
11	6,6	51	26,4	91	46,4
12	7,1	52	26,9	92	46,9
13	7,6	53	27,4	93	47,4
14	8,1	54	27,9	94	47,9
15	8,6	55	28,4	95	48,4
16	9,0	56	28,8	96	48,9
17	9,5	57	29,3	97	49,4
18	10,0	58	29,8	98	49,9
19	10,5	59	30,3	99	50,4
20	11,0	60	30,8	100	50,9
21	11,5	61	31,3	101	51,4
22	12,0	62	31,8	102	51,9
23	12,5	63	32,3	103	52,4
24	13,0	64	32,8	104	52,9
25	13,5	65	33,3	105	53,5
26	14,0	66	33,8	106	54,0
27	14,5	67	34,3	107	54,5
28	15,0	68	34,8	108	55,0
29	15,5	69	35,3	109	55,5
30	16,0	70	35,8	110	56,0
31	16,5	71	36,3	111	56,5
32	17,0	72	36,8	112	57,0
33	17,5	73	37,3	113	57,5
34	18,0	74	37,8	114	58,0
35	18,5	75	38,3	115	58,6
36	18,9	76	38,8	116	59,1
37	19,4	77	39,3	117	59,6
38	19,9	78	39,8	118	60,1
39	20,4	79	40,3	119	60,6
40	20,9	80	40,8	120	61,1
41	21,4	81	41,3	121	61,6
42	21,9	82	41,8	122	62,1
43	22,4	83	42,3	123	62,6
44	22,9	84	42,8	124	63,1
45	23,4	85	43,4	125	63,7
46	23,9	86	43,9	126	64,2
47	24,4	87	44,4	127	64,7
48	24,9	88	44,9	128	65,2
49	25,4	89	45,4	129	65,7

CUIVRE Milligrammes	GLUCOSE Milligrammes	CUIVRE Milligrammes	GLUCOSE Milligrammes	CUIVRE Milligrammes	GLUCOSE Milligrammes
150	66,2	174	89,0	218	112,1
151	66,7	175	89,5	219	112,7
152	67,2	176	90,0	220	113,2
153	67,7	177	90,5	221	113,7
154	68,2	178	91,1	222	114,5
155	68,8	179	91,6	225	114,8
156	69,3	180	92,1	224	115,5
157	69,8	181	92,6	225	115,9
158	70,3	182	93,1	226	116,4
159	70,8	185	93,7	227	116,9
160	71,3	184	94,2	228	117,4
161	71,8	185	94,7	229	118,0
162	72,3	186	95,2	250	118,5
163	72,9	187	95,7	251	119,0
164	73,4	188	96,3	252	119,6
165	73,9	189	96,8	255	120,1
166	74,4	190	97,3	254	120,7
167	74,9	191	97,8	255	121,2
168	75,5	192	98,4	256	121,7
169	76,0	193	98,9	257	122,3
170	76,5	194	99,4	258	122,8
171	77,0	195	100,0	259	123,4
172	77,5	196	100,5	240	123,9
173	78,1	197	101,0	241	124,4
174	78,6	198	101,5	242	125,0
175	79,1	199	102,0	243	125,5
176	79,6	200	102,6	244	126,0
177	80,1	201	103,1	245	126,6
178	80,7	202	103,7	246	127,1
179	81,2	205	104,2	247	127,6
180	81,7	204	104,7	248	128,1
181	82,2	205	105,3	249	128,7
182	82,7	206	105,8	250	129,2
183	83,3	207	106,3	251	129,7
184	83,8	208	106,8	252	130,5
185	84,4	209	107,4	255	130,8
186	84,8	210	107,9	254	131,4
187	85,3	211	108,4	255	131,9
188	85,9	212	109,0	256	132,4
189	86,3	213	109,5	257	133,0
190	86,9	214	110,0	258	133,5
191	87,4	215	110,6	259	134,1
192	87,9	216	111,1	260	134,6
193	88,5	217	111,6	261	135,1

CUIVRE	GLUCOSE	CUIVRE	GLUCOSE	CUIVRE	GLUCOSE
Milligrammes	Milligrammes	Milligrammes	Milligrammes	Milligrammes	Milligrammes
262	155,7	306	159,8	350	184,5
265	156,2	307	160,4	351	184,9
264	156,8	308	160,9	352	185,4
265	157,5	309	161,5	353	186,0
266	157,8	310	162,0	354	186,6
267	158,4	311	162,6	355	187,2
268	158,9	312	163,1	356	187,7
269	159,5	315	163,7	357	188,3
270	140,0	314	164,2	358	188,9
271	140,6	315	164,8	359	189,4
272	141,1	316	165,3	360	190,0
275	141,7	317	165,9	361	190,6
274	142,2	318	166,4	362	191,1
275	142,8	319	167,0	363	191,7
276	145,5	320	167,5	364	192,3
277	143,9	321	168,1	365	192,9
278	144,4	322	168,6	366	195,4
279	145,0	323	169,2	367	194,0
280	145,5	324	169,7	368	194,6
281	146,1	325	170,3	369	195,1
282	146,6	326	170,9	370	195,7
283	147,2	327	171,4	371	196,3
284	147,7	328	172,0	372	196,8
285	148,3	329	172,5	375	197,4
286	148,8	330	173,1	374	198,0
287	149,4	331	173,7	375	198,6
288	149,9	332	174,2	376	199,1
289	150,5	335	174,8	377	199,7
290	151,0	334	175,3	378	200,3
291	151,6	335	175,9	379	200,8
292	152,1	336	176,5	380	201,4
293	152,7	337	177,0	381	202,0
294	153,2	338	177,6	382	202,5
295	153,8	339	178,1	385	203,1
296	154,3	340	178,7	384	203,7
297	154,9	341	179,3	385	204,3
298	155,4	342	179,8	386	204,8
299	156,0	343	180,4	387	205,4
300	156,5	344	180,9	388	206,0
301	157,1	345	181,5	389	206,5
302	157,6	346	182,1	390	207,1
303	158,2	347	182,6	391	207,7
304	158,7	348	183,2	392	208,3
305	159,3	349	183,7	393	208,8

CUIVRE Milligrammes	GLUCOSE Milligrammes	CUIVRE Milligrammes	GLUCOSE Milligrammes	CUIVRE Milligrammes	GLUCOSE Milligrammes
394	209,4	418	223,5	442	237,5
395	210,0	419	223,9	443	238,1
396	210,6	420	224,5	444	238,7
397	211,2	421	225,1	445	239,3
398	211,7	422	225,7	446	239,8
399	212,3	423	226,3	447	240,4
400	212,9	424	226,9	448	241,0
401	213,5	425	227,5	449	241,6
402	214,1	426	228,0	450	242,2
403	214,6	427	228,6	451	242,8
404	215,2	428	229,2	452	243,4
405	215,8	429	229,8	453	244,0
406	216,4	430	230,4	454	244,6
407	217,0	431	231,0	455	245,2
408	217,5	432	231,6	456	245,7
409	218,1	433	232,2	457	246,3
410	218,7	434	232,8	458	246,9
411	219,3	435	233,4	459	247,5
412	219,9	436	233,9	460	248,1
413	220,4	437	234,5	461	248,7
414	221,0	438	235,1	462	249,3
415	221,6	439	235,7	463	249,9
416	222,2	440	236,3	»	»
417	222,8	441	236,9	»	»

La *dextrine*, qui se trouve quelquefois en quantités assez grandes dans le glucose, est pour ainsi dire sans influence sur la liqueur de *Fehling*, lorsque l'ébullition est de courte durée, de sorte qu'elle peut être considérée comme dépourvue de pouvoir réducteur direct. Mais, sous l'influence d'une ébullition prolongée avec la solution cuprique, elle devient réductrice, probablement par suite de sa transformation en dextrose.

Modifications de la méthode de Fehling. — Au lieu de transformer le protoxyde de cuivre en bioxyde par l'acide azotique ou de le peser sous forme métallique, *Schwarz*¹ et *Mohr*² ont proposé de suroxyder le protoxyde avec du sulfate de peroxyde de fer et de titrer ensuite avec le caméléon le sulfate de protoxyde de fer ainsi formé. 100 de glucose correspondant à 198,2 de protoxyde de cuivre (= 176 Cu) ou à 155,5 de fer. *Perrot* dissout le protoxyde dans l'acide azotique et titre la solution avec le cyanure de potassium³; mais *Ulbricht*⁴ fait remarquer que

¹ *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. LXXXIV, p. 84.

² *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XII, p. 296.

³ Voyez, pour la description de ce procédé : L. GAUTIER, *Manuel de la fabrication et du raffinage du sucre de betteraves*, p. 54. Paris, 1880.

⁴ *Bericht. der chem. Gesellschaft*, t. X, p. 128.

cette méthode ne peut donner des résultats satisfaisants que si l'on opère avec des quantités égales d'acide azotique et la dilution de la solution de cuivre et la concentration de la solution de cyanure de potassium étant les mêmes. D'après *Jean*⁴, le protoxyde de cuivre est dissous dans l'acide chlorhydrique, la solution est rendue fortement alcaline et ensuite versée dans une solution ammoniacale d'azotate d'argent ; 1 partie d'argent correspondrait à 0,2 parties de dextrose. Si l'on opère par l'une quelconque de ces méthodes, il ne faut pas omettre de laver à l'eau bouillante comme on l'a dit précédemment et de filtrer les liqueurs bouillantes, parce que le protoxyde de cuivre séparé se convertit peu à peu en bioxyde qui entre en dissolution sous forme de sel. *Weil*⁵ a proposé, au lieu de doser le protoxyde de cuivre réduit, de titrer avec une solution de protochlorure d'étain, le bioxyde de cuivre non réduit par la liqueur de *Fehling* (voy. p. 257). Mais, d'après les recherches de *Soxhlet*, toutes ces méthodes doivent donner des résultats erronés, parce que dans toutes on admet que 1 partie de glucose réduit 10 parties de protoxyde de cuivre et que ce rapport est constant, qu'il est indépendant de la quantité et du degré de dilution du réactif.

La liqueur de *Fehling* étant facilement altérable, on a aussi tenté, mais avec peu de succès, de la remplacer par des solutions composées avec d'autres réactifs. Ainsi *Löwe*⁵ remplace l'acide tartrique dans la liqueur de *Fehling* par la glycérine ; *Soldaini*⁶ se sert d'une solution de 15 gr. de carbonate de cuivre précipité et de 416 gr. de bicarbonate de potassium dans 1400 C.C. d'eau. *Pellet*⁵ prend 68,7 gr. de sulfate de cuivre, 100 gr. de sel de Seignette, 100 gr. de carbonate de sodium sec et 687 gr. de sel ammoniac, le tout dissous dans une quantité d'eau suffisante pour faire 1 litre de liqueur ; la quantité de dextrose qui correspond à 10 C. C. de cette solution varie, suivant la concentration, entre 0,0526 et 0,0561 gr. *Pellet* conseille aussi, lorsqu'on a affaire à des solutions incolores, de ne pas filtrer le protoxyde de cuivre précipité, mais de le dissoudre en ajoutant de l'acide chlorhydrique bouillant et de doser par titrage avec le protochlorure d'étain le cuivre en excès de la solution bleue (voy. p. 257). — Parmi les autres méthodes dans lesquelles le réactif employé n'est pas une combinaison du cuivre, nous mentionnerons brièvement la méthode par le ferricyanure de potassium. Cette méthode, décrite par *Gentile*⁶ et modifiée par *Stahlschmidt*⁷, repose sur la réduction d'une solution alcaline de ferricyanure de potassium (dont 10,980 gr. sont équivalents à 1 gr. de dextrose). D'après les indications de plusieurs chimistes, elle donne des résultats inexacts, parce que la réaction finale, l'apparition d'une coloration jaune vert persistante, ne peut pas être reconnue avec une netteté suffisante (*Stammer*). *Knapp*⁸ s'est servi comme liqueur titrée d'une solution de mercure (10 gr. de cyanure de mercure, 100 C. C. d'une lessive de soude à 1,145 de densité et une quantité d'eau suffisante pour faire 1 litre), en employant du sulfure d'ammonium pour reconnaître la précipitation complète du mercure. *Pillitz*⁹ a obtenu avec cette méthode des résultats très exacts ;

⁴ *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1397. — ⁵ *Zeitschrift für anal. Chemie*, t. XI, p. 284. — ⁵ *Ibid.*, t. IX, p. 20. — ⁴ *Bericht. der chem. Gesellsch.*, t. IX, p. 1126. — ⁵ *Journal des fabricants de sucre*, XIX, p. 12. — ⁶ *Zeitschrift für anal. Chem.*, t. IX, p. 453. — ⁷ *Bericht. der chem. Gesellsch.*, t. I, p. 141. — ⁸ *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. IX, p. 595. — ⁹ *Ibid.*, t. X, p. 156.

pendant *Sachsse* et *Brumme*¹ ont démontré récemment l'inexactitude de la réaction finale, en se servant comme indicateur d'une solution alcaline de sel d'étain. Ces chimistes ont proposé une nouvelle liqueur (18 gr. d'iodure de mercure et 25 gr. d'iodure de potassium dissous dans une quantité d'eau suffisante pour faire 1 litre); 40 C. C. de cette solution correspondent à 0,134 gr. de dextrose. La solution de protoxyde d'étain mentionnée plus haut sert comme indicateur; on prépare cette solution en sursaturant la solution du sel d'étain du commerce avec une lessive de soude. Les expériences sont effectuées comme avec la méthode volumétrique de *Fehling*. On reconnaît la réaction finale (déterminée par touche) à ce que les deux gouttes mises en contact restent incolores; la précipitation du mercure est alors complète. Cette méthode donnerait des résultats exacts. *Soxhlet*, qui a essayé la solution de mercure, a aussi trouvé exactes les indications de *Sachsse*, lorsque le sucre est ajouté en une seule fois; mais, lorsqu'on l'ajoute lentement ou qu'on fait couler goutte à goutte les solutions sucrées contenues dans une burette, le pouvoir réducteur change². *Hager* a aussi indiqué récemment une méthode par le mercure qui est exacte; d'après les résultats de ses analyses, 50 gr. d'oxyde rouge de mercure sont broyés avec 30 gr. d'acétate de mercure et versés dans un ballon avec 25 gr. d'acide acétique concentré; on étend ensuite à 1 litre après addition de 50 gr. de sel marin. Il faut pour 1 gr. de dextrose ajouter 200 C.C. de cette dissolution; il est nécessaire de faire bouillir pendant 2 heures au bain-marie. On lave avec de l'acide chlorhydrique, de l'eau et de l'alcool le précipité de protochlorure de mercure, on le dessèche au bain-marie et on le pèse. Le poids du protochlorure de mercure, divisé par 5,88, fait connaître celui de la dextrose.

4. SUCRE DE BETTERAVES.

GÉNÉRALITÉS.

Dans l'industrie du sucre, la *matière première* et la *fabrication* sont soumises à un examen et à un contrôle réguliers très étendus. Le *produit*, le sucre, est aussi l'objet d'essais très fréquents; de même, on analyse régulièrement les *résidus*, afin de se rendre compte de la marche de la fabrication. Les *résidus secondaires*, comme le noir animal épuisé et les boues provenant de son lavage, sont des produits commerciaux, qui sont évalués d'après leur teneur.

Matières premières. Betteraves. — En Allemagne, de même qu'en France, la seule matière première de l'extraction du sucre est la *betterave*. (Dans l'industrie du raffinage, le produit de la fabrication du sucre brut est la matière première.) La betterave à sucre est surtout essayée au point de vue de sa *teneur en sucre*; on a besoin pour cela de connaître sa teneur en *jus* et sa teneur en *marc* (*pulpe* proprement dite). Le plus souvent il est nécessaire de soumettre le jus à une analyse plus complète, afin de déterminer les substances solubles qui se trouvent dans le jus à côté du sucre; ces substances (le *non-sucre total*) se composent

¹ Zeitschrift für anal. Chem., 1877.

² Voyez à ce sujet le *Mémoire de Soxhlet*, in *Moniteur scientifique*, 1882, p. 99.

des éléments de la cendre et du non-sucre organique, dont on doit aussi déterminer les proportions relatives.

Matières premières accessoires. — Ce sont les pierres calcaires, la chaux caustique, le noir animal, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, le carbonate de sodium, etc. L'*acide chlorhydrique*, l'*acide sulfurique*, le *carbonate de sodium*, etc., sont essayés relativement à leur valeur commerciale, et aussi pour savoir si par hasard ils ne renferment pas des substances nuisibles à la fabrication du sucre.

Dans la *Pierre calcaire*, on détermine la teneur en carbonate de calcium et on y recherche la présence du sulfate de calcium et de quelques autres éléments. Le *noir animal* est essayé très fréquemment, aussi bien lorsqu'on l'achète que pendant la fabrication ; on détermine la teneur en carbone, en carbonate de calcium, en sulfate de calcium, le poids spécifique et le pouvoir décolorant. La *chaux caustique* (ou le lait de chaux) est essayée au point de vue de sa teneur en oxyde de calcium actif.

Fabrication. Extraction du jus. — Cette phase de la fabrication est l'objet d'un contrôle très suivi. L'essai du jus est le même que pour la matière première (voyez plus loin) ; seulement, dans ce dernier cas, il est plus complet, afin qu'il puisse fournir des indications relativement au travail ultérieur.

Pendant le contrôle de l'extraction du jus on essaie aussi les *résidus* (*cossettes*, pulpe), dans lesquels on détermine toujours la teneur en sucre et en substance sèche, et quelquefois la teneur en certaines substances nutritives, dont dépend la valeur des résidus considérés comme aliment pour le bétail ; ces essais sont indispensables pour que l'on puisse se rendre compte du rendement en jus. Dans le jus extrait, on détermine le sucre, le non-sucre, etc.

Défécation et saturation. — Les essais d'après lesquels est réglée cette phase de la fabrication sont effectués sur la chaux, le gaz de saturation, les écumes et dépôts de défécation et les jus. Pour la *chaux*, voyez matières premières accessoires. Dans le *gaz de saturation* on recherche les substances nuisibles, l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, et on détermine sa teneur en acide carbonique, qui oscille entre 12 et 24 pour 100. Pour les *écumes et dépôts de saturation* il s'agit tout d'abord de déterminer la teneur en sucre ; ces matières sont encore traitées de différentes manières en vue de l'extraction du sucre qu'elles renferment ; ce n'est qu'après ce nouveau traitement des écumes et dépôts, qui alors devront être considérés comme résidu final, que l'on détermine la quantité réelle de sucre qui sous cette forme est perdu pour la fabrique. Dans ces résidus on détermine fréquemment l'eau et le sucre, plus rarement les substances qui offrent de l'intérêt pour l'agriculture (azote, acide phosphorique, carbonate de calcium, etc.). L'essai des *jus déféqués*, qui doit être souvent répété, comprend la détermination de la substance sèche, du sucre, du non-sucre et de l'alcalinité ; celle-ci est calculée comme si elle était due uniquement à la présence de chaux libre ; elle ne doit pas dépasser 0,2 pour 100, ni être inférieure à 0,05 pour 100.

Filtration et évaporation. — Le *jus déféqué* et *filtré* et le *sirop* sont tous essayés au point de vue de leur alcalinité (celle du jus oscille entre 0,03 et 0,08 pour 100, celle du sirop entre 0,05 et 0,2 pour 100). On les essaie en outre pour savoir si leur qualité s'est améliorée (en déterminant leur teneur en substance

sèche, en sucre, en non-sucre, etc.), ainsi que relativement à leur couleur, pour se rendre compte du degré d'activité du noir animal. Les *eaux de condensation* des appareils à évaporer, de même que les *eaux de réfrigération*, doivent être fréquemment essayées pour sucre, afin de vérifier l'étanchéité des appareils et aussi pour éviter les cuites défectueuses. Comme les filtres (c'est-à-dire le noir animal qu'ils renferment) sont lavés (sont *dégraissés*) avec de l'eau et que le lavage n'est pas poussé également loin dans les différentes fabriques, les *eaux de dégraissage* sont fréquemment essayées en vue de la détermination de leur teneur en sucre ; dans les fabriques de sucre brut ces eaux renferment souvent de 0,3 à 0,5 pour 100 de sucre ; le *noir animal* doit aussi être essayé au point de sa teneur en sucre.

Revivification du noir animal. — Le noir animal revivifié ne doit pas contenir plus de 15 pour 100 de carbonate de calcium ; dans la plupart des fabriques la teneur en cette substance ne s'élève pas au-dessus de 10 et ne descend pas au-dessous de 6 pour 100 ; la teneur en sulfate de calcium ne doit pas dépasser 0,5 pour 100 ; le noir ne doit contenir ni matière organique, ni sulfure de calcium. L'essai se borne par conséquent à la détermination de la teneur en ces substances.

Cuite du sirop et travail de la masse d'empli. — Le sirop est, comme on le sait, évaporé jusqu'à consistance de *masse cuite* ou *masse d'empli*. Dans celle-ci on détermine le sucre, l'eau, le non-sucre, la cendre, le quotient de pureté, etc. La masse cuite est séparée en sucre (1^{er} jet) et sirop (sirop d'égout), et celui-ci étant remis en œuvre fournit encore d'autres produits (2^{me} et 3^{me} jets). Les *sirops d'égout* sont soumis aux mêmes essais que la masse cuite ; de même pour la *mélasse* (le sirop d'égout qui ne fournit plus d'autre cristallisation ou que la fabrique abandonne comme dernier produit), l'essai comprend la détermination des substances indiquées pour la masse cuite. — Pour l'essai des *produits*, voyez plus loin.

Travail de la mélasse. Osmose. — La *mélasse* qui doit être soumise au travail osmotique, ainsi que les produits intermédiaires correspondants, *masses cuites*, *sirops d'égout*, sont essayés comme les produits ordinaires de fabrication. On détermine la teneur en sucre, en non-sucre, en cendre ainsi qu'en substance sèche. Les *eaux d'exosmose* sont essayées au point de vue de leur teneur en sucre, en substance sèche, etc. Pour les *produits*, voyez plus loin.

Élution. — Dans ce procédé (*Scheibler, Seyferth, Manoury, Weinrich*, etc.) on soumet à l'essai la *chaux caustique* (voyez plus loin, Matières premières accessoires), la combinaison insoluble de sucre et de chaux (*saccharate de calcium*). Dans cette dernière on détermine le sucre, le non-sucre et le quotient de pureté ; on doit aussi déterminer certains éléments du non-sucre (combinaisons potassiques et calciques) qui offrent de l'intérêt. La *lessive*, qui reste comme résidu après distillation de l'alcool est essayée, au point de vue de sa teneur en sucre et de sa pureté ; on détermine aussi la cendre et la teneur en sels potassiques.

Produits. — La fabrique livre au commerce ou plutôt au raffineur deux sortes de produits : les *premiers produits* (*sucres de premier jet*) et les *produits secondaires* (sucres de second et de troisième jets). Dans ces deux sortes on dose le sucre, l'eau et le non-sucre ; on détermine aussi la teneur en cendre, en sucre interverti et le rendement au raffinage.

MÉTHODES SACCHARIMÉTRIQUES.

Comme pour la plupart des substances dont on a à s'occuper dans l'industrie du sucre, il s'agit en première ligne de doser le sucre (sucre de canne, saccharose) qu'elles renferment, nous donnerons ici par anticipation, afin d'éviter les répétitions, quelques indications relativement aux méthodes générales de dosage de ce corps.

On comprend toutes ces méthodes sous le nom collectif de *saccharimétrie* (*méthodes saccharimétriques*). Trois méthodes sont surtout employées dans l'industrie pour effectuer le dosage du sucre de canne. Elles exigent toutes la préparation de solutions de sucre. La méthode de dosage la plus fréquemment employée est basée sur la détermination du poids spécifique des solutions sucrées à l'aide de l'aréomètre, et on lui donne pour cette raison le nom de *méthode aréométrique* ou *par le poids spécifique*. Le poids spécifique de la solution est d'autant plus grand que la teneur en sucre est plus élevée, et le dosage de celui-ci est d'autant plus exact que la solution est plus pure, d'autant plus inexact que la solution renferme une quantité plus grande de matières étrangères exerçant de l'influence sur le poids spécifique.

La seconde méthode, la *méthode polarimétrique*, repose sur la propriété que possèdent les solutions de sucre de canne de faire éprouver une rotation à droite au plan de polarisation de la lumière; l'intensité de cette rotation est en rapport direct avec la teneur en sucre de la solution, et on la détermine dans des appareils construits spécialement pour cet usage (polarimètres, saccharimètres). La méthode polarimétrique est la méthode de dosage par excellence du sucre de canne.

La troisième méthode, la *méthode par inversion*, est basée sur la transformation du sucre de canne en *sucre interverti* par chauffage avec des acides étendus. Le sucre interverti possède la propriété de réduire la solution alcaline de cuivre (*liqueur de Fehling, de Viollette, etc.*) à peu près dans les mêmes proportions que la dextrose. D'après la quantité du protoxyde de cuivre séparé, on peut par suite évaluer la quantité du sucre de canne qui existait primitivement.

1. Méthode par le poids spécifique. — La détermination du poids spécifique peut être effectuée de différentes manières. On pèse un vase convenablement choisi, après l'avoir rempli avec la solution de sucre à essayer, puis ce même vase rempli avec de l'eau distillée pure. Avec les poids trouvés (grammes) on calcule le poids spécifique de la solution sucrée d'après l'équation suivante :

$$\text{Poids spécifique de la solution sucrée (D)} = \frac{\text{Poids absolu de celle-ci (P)}}{\text{Poids absolu de l'eau (V)}}$$

On se sert dans ce but d'un picnomètre ou flacon à densité (fig. 165)¹, ou bien, pour plus de simplicité, d'un petit ballon de 100 C. C., parce que 100 C. C. d'eau

¹ [C'est un petit flacon muni d'un bouchon en verre terminé par un tube capillaire, par lequel s'échappent les bulles d'air lorsqu'on met le bouchon en place.]

distillée pésent, à 17,5°, 100 gr. ; $D = \frac{P}{100}$. Mais il faut bien faire attention à ce

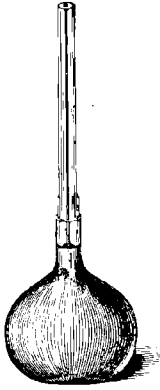


Fig. 165.
Flacon à densité.

que le petit ballon soit absolument sec avant d'y verser le liquide et que la dissolution ait une température de 17°,5. Si l'on n'a à sa disposition qu'une petite quantité de liquide, on peut prendre un ballon de 50 ou 25 C. C. ; il est évident que ces vases doivent contenir exactement jusqu'au trait de jauge les centimètres cubes marqués sur ce dernier ; le résultat doit alors être divisé par 50 ou 25.

Pour déterminer le poids spécifique, — notamment lorsqu'on ne dispose que de petites quantités de liquide, — on se sert fréquemment dans l'industrie de la balance de *Mohr-Westphal*, qui est basée sur ce principe de physique, que la perte de poids qu'éprouve un corps plongé dans des liquides différents est proportionnelle au poids spécifique de ceux-ci.

[A l'un des bras du fléau de cette balance (fig. 166) est suspendu, à l'aide d'un fil de platine fin, l'appareil en verre A, qui a la forme d'un thermomètre, et est exactement équi-

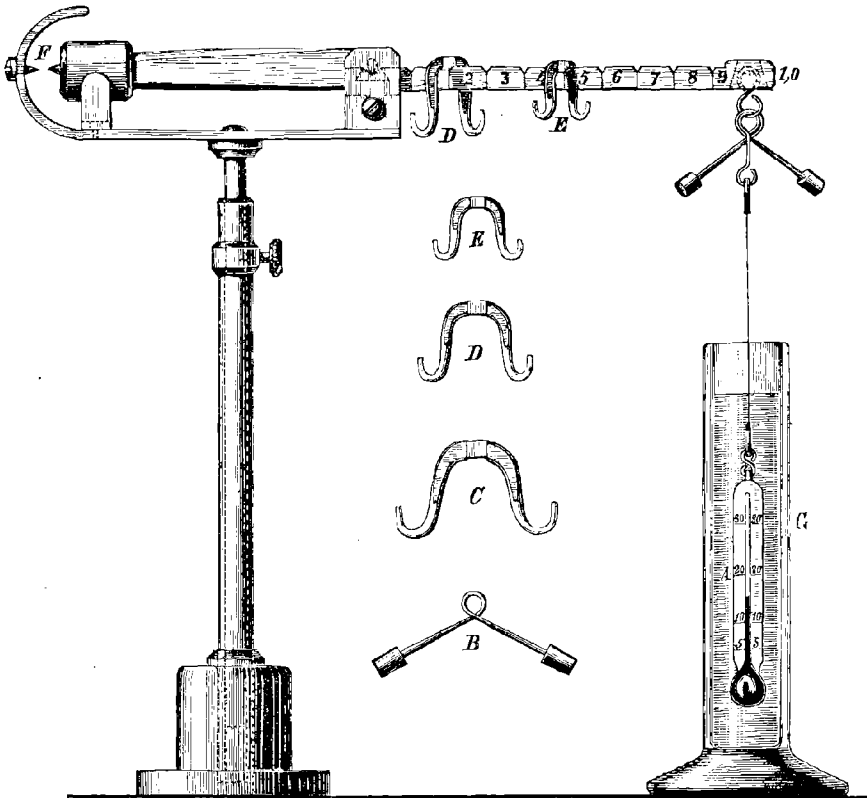


Fig. 166. Balance de Mohr-Westphal.

libré par l'autre bras du fléau. Le bras auquel est suspendu l'appareil A est divisé en dix parties égales. B, C, D et E sont les poids en laiton et en aluminium nécessaires pour effectuer les déterminations. Les poids B et C représentent exactement la perte de poids p que l'appareil A éprouve dans l'eau, tandis que D équivaut exactement à $\frac{1}{10}$ de cette perte, et le poids en aluminium E à $\frac{1}{1000}$ de p . Pour faire une expérience, on verse la solution sucrée dans l'éprouvette G, où plonge l'appareil A. Les poids sont ensuite suspendus au fléau de la balance, de façon que ce dernier, l'appareil A, étant complètement immergé, soit parfaitement horizontal, ce que l'on peut reconnaître facilement aux deux pointes placées en F. Si, par exemple, pour établir l'équilibre, on a dû suspendre le poids B au trait 10 du fléau, le poids D dix fois plus léger au trait 4 et le poids en aluminium E mille fois plus léger au trait 7, le poids spécifique de la solution sucrée est égal à 1,047.]

Mais l'appareil le plus commode et le plus simple pour déterminer le poids spécifique est l'*aréomètre*.

[La construction des aréomètres est basée sur le principe de physique suivant : Un corps flottant déplace un volume de liquide dont le poids est égal au sien, et il s'enfonce d'autant moins que le poids spécifique du liquide sur lequel il flotte est plus grand.

L'*aréomètre de Baumé* (fig. 167) se compose d'une tige de verre creuse, renflée inférieurement et terminée par une ampoule pleine de grains de plomb, destinés à lester l'instrument, c'est-à-dire à le maintenir droit dans le liquide où on le plonge. Si l'on introduit un appareil ainsi disposé dans un liquide tenant en dissolution des matières sucrées, salines ou autres, il est évident, d'après le principe que nous venons de rappeler, que, moins il s'enfoncera, plus le liquide sera riche en matières dissoutes, car le poids spécifique d'un liquide est d'autant plus élevé qu'il renferme une plus grande quantité de matières solides en dissolution; et, si la tige de l'instrument porte une graduation, on pourra, en plongeant l'aréomètre dans des dissolutions de concentrations différentes, se rendre compte de leur richesse relative, richesse que l'on exprime en indiquant le degré correspondant au point où l'appareil s'enfonce. L'aréomètre de *Baumé* est maintenant gradué, d'après la proposition de *Gay-Lussac*, de façon à ce qu'il existe une relation rigoureuse entre la densité d'un liquide et son degré déterminé à l'aide de cet instrument. A cet effet, l'aréomètre est lesté de manière à s'enfoncer dans l'eau distillée, à la température de 15°, jusqu'au haut de la tige; à ce point on marque zéro; on le plonge ensuite dans de l'acide sulfurique monohydraté, d'une densité de 1,8427 à 15°, et, au point d'affleurement, on marque 66, puis on divise en soixante-six parties égales l'intervalle compris entre zéro et ce dernier point. Chacune de ces parties constitue un degré de l'aréomètre et chaque degré est divisé lui-même en deux ou dix parties, de façon à permettre de lire le demi-degré ou le dixième de degré.



Fig. 167.
Aréomètre
de Baumé.

Correspondance des densités à 15° avec les degrés Baumé, d'après Gay-Lussac et Collardeau-Vacher.

DEGRÉS BAUMÉ	DENSITÉS	DEGRÉS BAUMÉ	DENSITÉS	DEGRÉS BAUMÉ	DENSITÉS
0	1,0000	16	1,1247	32	1,2849
1	1,0069	17	1,1335	33	1,2965
2	1,0140	18	1,1425	34	1,3082
3	1,0212	19	1,1516	35	1,3202
4	1,0285	20	1,1608	36	1,3324
5	1,0358	21	1,1702	37	1,3447
6	1,0434	22	1,1798	38	1,3574
7	1,0509	23	1,1896	39	1,3703
8	1,0587	24	1,1994	40	1,3834
9	1,0665	25	1,2095	41	1,3968
10	1,0744	26	1,2198	42	1,4105
11	1,0825	27	1,2301	43	1,4244
12	1,0907	28	1,2407	44	1,4386
13	1,0990	29	1,2515	45	1,4531
14	1,1074	30	1,2624		
15	1,1160	31	1,2736		

Dans les fabriques françaises, c'est l'aréomètre de *Baumé*, gradué comme il vient d'être dit, qui est presque exclusivement employé, bien qu'il ait l'inconvénient de ne pas faire connaître immédiatement les proportions du sucre en dissolution dans les jus ou les sirops essayés; pour trouver cette proportion il faut avoir recours à une table (voy. plus loin). Mais comme pendant le cours de la fabrication cet instrument ne sert ordinairement que pour comparer la valeur des jus ou pour déterminer si la concentration d'un jus ou d'un sirop est poussée assez loin, les indications qu'il fournit sont tout à fait suffisantes.

Lorsqu'on veut être immédiatement renseigné sur la teneur en sucre d'une dissolution (jus ou sirop), il faut avoir recours à l'aréomètre ou *saccharomètre de Balling* ou de *Brix*, usité dans les fabriques de l'Allemagne et de l'Autriche. Cet appareil plongé dans une dissolution de *sucre pur* indique directement combien 100 parties en poids de cette dissolution contiennent de parties de sucre; ainsi il marque 20° ou 20 pour 100 dans une dissolution contenant 20 gr. de sucre en 100 gr. de liquide. Les indications fournies par le saccharomètre sont exactes lorsqu'on a affaire à des dissolutions ne renfermant que du sucre, mais il n'en est plus ainsi avec des liquides qui, comme les jus et les sirops de betteraves, renferment en même temps des matières étrangères; cependant, comme parmi ces dernières les unes ont une densité plus élevée que celle du sucre et les autres une densité plus faible, les solutions qu'elles donnent offrent à peu près la même densité que les solutions de sucre pur, et c'est pour cela que dans la pratique on se contente des indications du saccharomètre, qui en

réalité ne représentent que la teneur *apparente* en substances dissoutes des liquides dans lesquels on le plonge.

Lorsqu'on n'a pas de saccharomètre, on peut, au moyen de la table suivante, dressée pour des solutions de sucre pur, trouver immédiatement la *richesse saccharine apparente d'un jus*, dont on a déterminé, à la température de 15°, le degré Baumé.

Comparaison des degrés et dixièmes de degré Baumé avec les degrés saccharométriques (à 15°, d'après Vivien).

DEGRÉS BAUMÉ	DEGRÉS SACCHAROMÉTRIQUES Sucre pour		DEGRÉS BAUMÉ	DEGRÉS SACCHAROMÉTRIQUES Sucre pour		DEGRÉS BAUMÉ	DEGRÉS SACCHAROMÉTRIQUES Sucre pour	
	100 C. C.	100 gr.		100 C. C.	100 gr.		100 C. C.	100 gr.
1,0	1,80	1,79	4,1	7,65	7,42	7,2	15,70	15,05
1,1	1,98	1,97	4,2	7,85	7,61	7,5	15,90	15,21
1,2	2,17	2,15	4,3	8,02	7,79	7,4	14,11	15,59
1,3	2,35	2,33	4,4	8,21	7,96	7,5	14,52	15,59
1,4	2,55	2,55	4,5	8,39	8,13	7,6	14,55	15,77
1,5	2,75	2,70	4,6	8,60	8,32	7,7	14,75	15,95
1,6	2,92	2,88	4,7	8,78	8,49	7,8	14,94	14 14
1,7	3,10	3,06	4,8	8,96	8,67	7,9	15,15	14,51
1,8	3,29	3,25	4,9	9,16	8,85	8,0	15,54	14,50
1,9	3,48	3,43	5,0	9,35	9,03	8,1	15,55	14,69
2,0	3,66	3,61	5,1	9,56	9,25	8,2	15,75	14,86
2,1	3,84	3,78	5,2	9,75	9,40	8,3	15,94	15,04
2,2	4,05	3,96	5,3	9,95	9,59	8,4	16,15	15,22
2,3	4,25	4,15	5,4	10,14	9,76	8,5	16,36	15,41
2,4	4,42	4,34	5,5	10,35	9,96	8,6	16,57	15,59
2,5	4,60	4,52	5,6	10,54	10,14	8,7	16,77	15,77
2,6	4,79	4,70	5,7	10,74	10,32	8,8	16,98	15,95
2,7	4,97	4,88	5,8	10,94	10,51	8,9	17,17	16,12
2,8	5,17	5,07	5,9	11,15	10,68	9,0	17,38	16,31
2,9	5,36	5,26	6,0	11,34	10,87	9,1	17,59	16,49
3,0	5,54	5,45	6,1	11,55	11,06	9,2	17,79	16,67
3,1	5,75	5,61	6,2	11,75	11,25	9,3	18,00	16,85
3,2	5,92	5,80	6,3	11,95	11,41	9,4	18,21	17,04
3,3	6,12	5,98	6,4	12,12	11,59	9,5	18,41	17,21
3,4	6,50	6,15	6,5	12,33	11,78	9,6	18,62	17,59
3,5	6,48	6,35	6,6	12,51	11,95	9,7	18,85	17,58
3,6	6,69	6,55	6,7	12,72	12,14	9,8	19,05	17,76
3,7	6,87	6,70	6,8	12,90	12,50	9,9	19,26	17,95
3,8	7,06	6,88	6,9	13,11	12,50	10,0	19,48	18,13
3,9	7,26	7,07	7,0	13,29	12,67			
4,0	7,45	7,25	7,1	13,50	12,85			

A. *Vivien* a imaginé un saccharomètre qui est muni de deux échelles, dont l'une indique en kilogrammes la teneur en sucre par hectolitre de la solution sucrée, supposée pure, soumise à l'examen, et l'autre la densité du liquide. Afin de pouvoir agrandir les échelles, *Vivien* a fait construire trois saccharomètres : le premier est pour les eaux de dégraissage des filtres, et son échelle de densité est de 100 à 102,50 ; dans le second, l'échelle va de 102,50 à 105,00, et dans le troisième de 105,00 à 107,50 ; ces deux derniers instruments sont employés pour les jus. Ces saccharomètres ne peuvent servir que pour les liquides dont la teneur en substances dissoutes ne dépasse pas 18 pour 100.

On emploie aussi fréquemment pour l'essai des jus une sorte d'aréomètre, désigné sous le nom de *densimètre*, qui fait connaître immédiatement la densité du liquide dans lequel on le plonge. Cet instrument, dont la Régie se sert pour la *prise en charge des jus*, marque 100 degrés dans l'eau pure à la température de 15° et, par conséquent, un degré plus élevé en s'enfonçant moins dans une solution sucrée ; chaque degré correspond à un centième d'augmentation de la densité, et l'échelle est fractionnée de façon à permettre d'apprécier le dixième de degré. Si, par exemple, le densimètre marque dans une solution de sucre 105^o,8, on dit que la densité de celle-ci est à 105,8, ou, comme on le fait le plus souvent, en énonçant simplement les degrés et les fractions de degré au-dessus de 100, qu'elle est à 5,8, et alors 1 décilitre du liquide pèse *approximativement* 105,8 gr. ou 1 litre 1058 gr. ou 1 hectolitre 105,800 kilog.¹

Une fois la densité trouvée, au moyen du densimètre, on peut facilement, en consultant la table suivante dressée pour des solutions de sucre pur, savoir à quel degré Baumé et à quelle richesse saccharine apparente pour 100 C. C. ou pour 100 gr. correspond la densité trouvée² :

¹ [Si le densimètre était gradué à la température de + 4°, il ferait connaître exactement le poids du litre ou de l'hectolitre, etc. du liquide essayé. Mais il est facile, avec un instrument réglé à 15°, de convertir la densité en le poids exact ; il suffit pour cela de multiplier les degrés du densimètre par 999,146 gr. (poids d'un litre d'eau distillée à la température de 15°, d'après Gay-Lussac). Un jus marque, par exemple, 105,8 au densimètre ; le poids d'un litre sera par suite égal à 1058 × 999,146 = 1057,11 gr. D'une manière générale, il suffit de diminuer de 1 l'indication fournie par le densimètre pour avoir le poids en grammes du litre du liquide essayé.]

² [Lorsque, par exemple, un fabricant veut acheter la betterave suivant sa teneur en sucre ou vérifier la nature d'une livraison, il peut se rendre compte très rapidement de la richesse approximative de la racine à l'aide de la méthode suivante, basée sur cette observation, qu'une augmentation de 1 pour 100 de la richesse saccharine correspond à un accroissement de densité de 5° environ : On divise par 5 le nombre de centièmes de densité en plus de la densité de l'eau et le quotient obtenu représente la richesse cherchée. Ainsi, si un jus a une densité de 1048, sa richesse approximative sera $\frac{48}{5} = 9,60$ pour 100. *Durin* a proposé le mode qui suit pour l'achat des betteraves suivant la teneur en sucre : On prend sur la livraison 20 à 30 racines, on râpe la moitié de chacune d'elles coupée dans le sens de la longueur, on extrait le jus de la pulpe et on en prend la densité. Si la densité observée est entre 1045 et 1055, on multiplie par deux les deux derniers chiffres ; si le jus marque, par exemple, 1051, on a 51 × 2 = 102 ; un litre de ce jus contient par suite 102 gr. de sucre. Pour les densités comprises entre 1055 et 1060, on multiplie par 2,08, et entre 1060 et 1070 par 2,2. Au-dessous de 1045 le multiplicateur doit être plus petit que 2 ; jusqu'à 1055 il est égal à 1,90 et au-dessous de 1055 il devient 1,8.]

Comparaison des densités avec les degrés Baumé et les richesses centésimales en sucre
(à 15°, d'après Vivien).

DENSITÉS	DEGRÉS BAUMÉ	DEGRÉS SACCHAROMÉTRIQUES Sucre pour		DENSITÉS	DEGRÉS BAUMÉ	DEGRÉS SACCHAROMÉTRIQUES Sucre pour	
		100 C. C.	100 gr.			100 C. C.	100 gr.
		100,3	0,44			0,78	0,78
100,4	0,58	1,04	1,04	104,3	5,95	11,23	10,77
100,5	0,73	1,31	1,30	104,4	6,08	11,49	11,01
100,6	0,87	1,57	1,55	104,5	6,21	11,76	11,25
100,7	1,01	1,85	1,81	104,6	6,34	12,02	11,49
100,8	1,16	2,09	2,07	104,7	6,48	12,28	11,73
100,9	1,30	2,35	2,33	104,8	6,61	12,54	11,97
101,0	1,44	2,61	2,59	104,9	6,74	12,80	12,21
101,1	1,58	2,88	2,84	105,0	6,88	13,06	12,45
101,2	1,72	3,14	3,10	105,1	7,01	13,32	12,69
101,3	1,86	3,40	3,35	105,2	7,14	13,58	12,92
101,4	2,00	3,66	3,61	105,3	7,27	13,85	13,16
101,5	2,14	3,92	3,86	105,4	7,40	14,11	13,59
101,6	2,28	4,19	4,11	105,5	7,53	14,37	13,63
101,7	2,42	4,45	4,37	105,6	7,65	14,63	13,87
101,8	2,56	4,71	4,62	105,7	7,78	14,89	14,10
101,9	2,70	4,97	4,88	105,8	7,91	15,16	14,54
102,0	2,83	5,23	5,15	105,9	8,04	15,42	14,57
102,1	2,97	5,49	5,38	106,0	8,17	15,68	14,81
102,2	3,11	5,75	5,63	106,1	8,30	15,94	15,04
102,3	3,25	6,01	5,88	106,2	8,42	16,20	15,27
102,4	3,39	6,27	6,13	106,3	8,55	16,47	15,50
102,5	3,52	6,54	6,38	106,4	8,68	16,73	15,73
102,6	3,66	6,80	6,63	106,5	8,81	16,99	15,96
102,7	3,80	7,06	6,88	106,6	8,94	17,25	16,19
102,8	3,93	7,32	7,12	106,7	9,07	17,51	16,42
102,9	4,07	7,58	7,37	106,8	9,19	17,78	16,65
103,0	4,21	7,84	7,62	106,9	9,32	18,04	16,88
103,1	4,34	8,10	7,86	107,0	9,45	18,30	17,12
103,2	4,48	8,36	8,11	107,1	9,57	18,57	17,35
103,3	4,62	8,62	8,35	107,2	9,70	18,83	17,58
103,4	4,76	8,88	8,59	107,3	9,83	19,10	17,81
103,5	4,89	9,15	8,84	107,4	9,95	19,37	18,04
103,6	5,03	9,41	9,08	107,5	10,07	19,64	18,27
103,7	5,16	9,67	9,35	107,6	10,20	19,90	18,50
103,8	5,29	9,93	9,57	107,7	10,32	20,17	18,73
103,9	5,42	10,19	9,81	107,8	10,44	20,44	18,97
104,0	5,55	10,45	10,06	107,9	10,57	20,70	19,20
104,1	5,69	10,71	10,30	108,0	10,69	20,97	19,43

On trouve d'ailleurs dans le commerce des aréomètres munis de deux échelles, dont l'une indique les densités et l'autre les degrés Baumé.

Dans les fabriques qui emploient le densimètre, cet instrument est réservé pour l'essai des jus¹, et on se sert pour les sirops et les mélasses de l'aréomètre de Baumé.

On peut, au moyen de la table ci-contre (page 679), dressée pour les sirops de sucre purs, connaître immédiatement à quelle densité et à quelle teneur centésimale (apparente) en sucre correspondent les degrés Baumé constatés à la température de 15°.

Pour faire une expérience avec les aréomètres, les saccharomètres ou les densimètres, on verse le jus ou le sirop dans une éprouvette assez large, puis, lorsque la mousse qui a pu se former a disparu, on plonge verticalement l'instrument dans le liquide un peu au-dessous du point de l'affleurement présumé, et on l'abandonne ensuite à lui-même; quand il est devenu immobile, on lit sur l'échelle le degré où l'instrument s'enfonce, en ayant soin de placer son œil sur le même plan que le niveau du liquide.

Les aréomètres, les saccharomètres et les densimètres étant gradués pour la température de 15°, il est nécessaire, pour avoir des indications exactes, de ramener à cette température le liquide à essayer, en plongeant l'éprouvette qui le renferme dans de l'eau froide ou chaude, ou bien de faire subir au degré lu une correction, variable suivant la nature du liquide. Cette correction se fait par soustraction ou addition, selon que la température, constatée à l'aide d'un thermomètre plongé dans le liquide essayé en même temps que l'aréomètre, est inférieure ou supérieure à la température de 15°.

¹ [On trouve maintenant dans le commerce (notamment chez M. Collardeau-Vacher, à Paris, 52, Faubourg Saint-Martin) des densimètres construits spécialement pour l'achat des betteraves à la densité. L'échelle de ces instruments ne porte qu'un seul degré subdivisé en dix, les trois degrés entre lesquels varie la densité des jus étant répartis sur trois densimètres : 103 à 104, 104 à 105 et 105 à 106. Grâce à cette disposition, les divisions sont largement espacées (d'un centimètre environ) et la lecture est ainsi rendue plus facile et plus exacte. Les règles suivantes ont été proposées par le Comité central des fabricants de sucre pour l'achat des betteraves à la densité : le prix convenu sera acquis, sans augmentation ni diminution, aux betteraves dont le jus marquera une densité de 50,5 (1,055) à 15°; si la densité est inférieure à 50,5, il y aura une réduction sur le prix de 2 pour 100 par dixième de degré depuis 50,4 jusqu'à 50, et de 4 pour 100 de 49,9 à 49,5, limite inférieure (pour que l'extraction du sucre soit avantageuse le jus doit marquer au moins 49,5). Si la densité est plus grande que 50,5, il y aura une bonification de 2 pour 100 par dixième de degré.]

Comparaison des degrés Baumé avec les densités et les teneurs centésimales en sucre
(à 15°, d'après Vivion).

DEGRÉS BAUMÉ	DENSITÉS	DEGRÉS SACCHAROMÉTRIQUES Sucre pour		DEGRÉS BAUMÉ	DENSITÉS	DEGRÉS SACCHAROMÉTRIQUES Sucre pour	
		100 C. C.	100 gr.			100 C. C.	100 gr.
		10	107,4			19,48	18,15
10,25	107,6	20,01	18,60	19,75	115,8	40,09	35,15
10,50	107,8	20,54	19,06	20	116,0	41,32	37,62
10,75	108,0	21,08	19,53	20,25	116,3	41,94	36,09
11	108,2	21,62	19,99	20,50	116,5	42,59	36,57
11,25	108,4	22,16	20,44	20,75	116,7	43,24	37,05
11,50	108,6	22,70	20,90	21	117,0	43,85	37,51
11,75	108,8	23,24	21,36	21,25	117,2	44,50	37,98
12	109,0	23,78	21,82	21,50	117,5	45,15	38,45
12,25	109,2	24,33	22,28	21,75	117,7	45,79	38,92
12,50	109,4	24,86	22,73	22	117,9	46,44	39,39
12,75	109,6	25,42	23,19	22,25	118,2	47,12	39,89
13	109,9	25,98	23,65	22,50	118,4	47,77	40,36
13,25	110,1	26,51	24,09	22,75	118,7	48,46	40,85
13,50	110,3	27,01	24,50	23	118,9	49,11	41,33
13,75	110,5	27,51	24,91	23,25	119,2	49,80	41,80
14	110,7	28,01	25,31	23,50	119,4	50,45	42,27
14,25	110,9	28,53	25,73	23,75	119,7	51,13	42,75
14,50	111,1	29,04	26,14	24	119,9	51,79	43,21
14,75	111,3	29,55	26,55	24,25	120,1	52,48	43,69
15	111,6	30,09	26,98	24,50	120,4	53,16	44,17
15,25	111,8	30,60	27,39	24,75	120,7	53,88	44,67
15,50	112,0	31,12	27,80	25	120,9	54,57	45,15
15,75	112,2	31,65	28,20	25,25	121,2	55,27	45,63
16	112,4	32,15	28,61	25,50	121,4	55,94	46,09
16,25	112,6	32,67	29,02	25,75	121,7	56,64	46,57
16,50	112,9	33,20	29,43	26	121,9	57,35	47,05
16,75	113,1	33,73	29,83	26,25	122,2	58,05	47,52
17	113,3	34,25	30,24	26,50	122,4	58,75	47,98
17,25	113,5	34,79	30,65	26,75	122,7	59,43	48,45
17,50	113,8	35,33	31,07	27	123,0	60,14	48,93
17,75	114,0	35,88	31,49	27,25	123,2	60,86	49,41
18	114,2	36,43	31,92	27,50	123,5	61,56	49,87
18,25	114,4	37,02	32,36	27,75	123,8	62,32	50,37
18,50	114,7	37,57	32,79	28	124,0	63,02	50,83
18,75	114,9	38,16	33,23	28,25	124,3	63,77	51,35
19	115,1	38,78	33,70	28,50	124,6	64,50	51,80
19,25	115,3	39,42	34,18	28,75 ¹	124,8	65,25	52,29

¹ Voyez, pour les degrés au-dessus de 28,75, la table de la page 783.

D'après *Le Docte*¹, il faut effectuer les corrections suivantes pour ramener à 15° les densités déterminées au-dessous ou au-dessus de cette température, à l'aide de l'aréomètre de *Baumé* et du densimètre :

TEMPÉRATURES (Degrés centigrades)	ARÉOMÈTRE DE BAUMÉ					DENSIMÈTRE				
	DEGRÉS DE					DENSITÉS DE				
	0 à 13	13 à 24	24 à 33	33 à 41	41 à 48	1000 à 1100	1100 à 1200	1200 à 1300	1300 à 1400	1400 à 1500
	A retrancher					A retrancher				
8	0,10	0,10	0,08	0,08	0,08	0,8	0,9	0,9	1,0	1,1
9	0,10	0,09	0,08	0,07	0,07	0,7	0,8	0,9	0,9	1,0
10	0,08	0,08	0,07	0,07	0,06	0,6	0,7	0,8	0,8	0,9
11	0,07	0,07	0,06	0,05	0,05	0,5	0,6	0,6	0,7	0,7
12	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6
13	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4
14	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	A ajouter					A ajouter				
16	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
17	0,05	0,04	0,04	0,04	0,05	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5
18	0,07	0,07	0,06	0,06	0,05	0,5	0,6	0,6	0,7	0,8
19	0,10	0,09	0,08	0,08	0,07	0,8	0,8	0,9	1,0	1,0
20	0,13	0,12	0,11	0,10	0,09	1,0	1,1	1,2	1,3	1,3
21	0,16	0,14	0,13	0,12	0,11	1,2	1,3	1,4	1,5	1,7
22	0,19	0,17	0,16	0,15	0,14	1,4	1,6	1,7	1,8	2,0
23	0,22	0,20	0,18	0,17	0,16	1,7	1,8	2,0	2,1	2,3
24	0,25	0,23	0,21	0,20	0,19	1,9	2,1	2,3	2,5	2,7
25	0,29	0,26	0,24	0,23	0,21	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0
26	0,32	0,29	0,27	0,25	0,24	2,5	2,7	2,9	3,2	3,4
27	0,36	0,33	0,30	0,28	0,26	2,7	3,0	3,3	3,5	3,8
28	0,40	0,36	0,33	0,31	0,29	3,0	3,5	3,6	3,9	4,2
29	0,43	0,40	0,37	0,34	0,32	3,3	3,6	3,9	4,3	4,6
30	0,47	0,43	0,40	0,37	0,35	3,6	4,0	4,3	4,7	5,0

Si par exemple un liquide sucré marque 129,5 au densimètre (= une densité de 1295), à la température de 23°, sa densité à 15° sera :

$$1295 + 2,0 = 1297;$$

et si sa température n'est qu'à 9°, il aura pour densité à 15° :

$$1295 - 0,9 = 1294,1.$$

H. Pellet a fait construire, sous le nom d'*aréo-densimètre thermo-correcteur*

¹ Tableaux numériques, pages 10 et suiv., Bruxelles, 1883.

(fig. 168), un appareil densimétrique muni d'un thermomètre permettant de constater, en même temps que la densité et le degré Baumé, la température du liquide dans lequel l'instrument est plongé, et il a fait graver vis-à-vis des traits représentant les degrés thermométriques des chiffres qui indiquent le nombre des dixièmes qu'il faut retrancher de la densité trouvée ou lui ajouter pour ramener cette densité à 15°.]

2. **Méthode polarimétrique.** — Comme on l'a déjà dit, cette méthode repose sur la propriété que possède le sucre de canne en solution aqueuse de dévier le plan de polarisation de la lumière; pour le sucre de canne cette déviation a lieu à droite. Ne pouvant expliquer ici ce que l'on entend par polarisation, par plan de polarisation, par déviation, etc., nous renverrons relativement à la théorie de la polarisation aux Traités de physique et notamment à ceux de *Ganot* et de *Gariel et Desplats*. Le dosage du sucre de canne par la méthode polarimétrique repose sur les deux lois suivantes, formulées par *Biot* :

I. La déviation du plan de polarisation est proportionnelle à la longueur de la couche liquide. — II. La déviation est proportionnelle à la concentration. Ces deux lois ne sont pas rigoureusement exactes, parce que, d'après les récentes recherches de *Tollens* et *Schmitz*, le pouvoir rotatoire du sucre diminue à mesure que la concentration augmente, et augmente à mesure que la concentration diminue. Cependant les erreurs que cela occasionne sont très faibles et peuvent être négligées dans la pratique (voy. plus loin). Si l'on a déterminé l'angle de rotation d'une solution sucrée de concentration connue, qui a été observée dans un tube d'une longueur déterminée, on peut par suite, d'après la déviation que produit une solution quelconque dans le même tube ou dans un tube de même longueur, trouver par le calcul sa teneur en sucre.

On a construit, pour mesurer le pouvoir rotatoire, différents instruments qui peuvent être partagés en deux classes. L'une comprend les *polaristrobomètres*, qui permettent de déterminer l'angle de rotation en degrés du cercle; ils conviennent par suite pour l'essai de toutes les substances actives. L'autre classe comprend les *saccharimètres*, qui sont disposés spécialement pour l'essai des solutions de sucre de canne et sont munis, au lieu d'une graduation circulaire, d'une échelle empirique.

A la première classe appartiennent les appareils de *Mitscherlich*, de *Wild*, les instruments à pénombre de *Jellet*, de *Cornu*, de *Laurent*; dans la seconde se rangent l'appareil de *Soleil-Duboscq* et celui de *Ventzke-Scheibler*, qui n'est qu'une modification du premier.

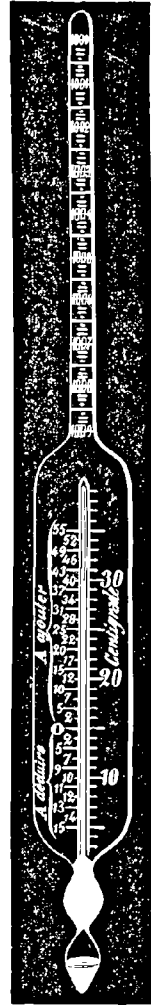


Fig. 168.
Arcodensimètre
thermo-correcteur.

Le polaristrobomètre de *Wild* ne s'est pas répandu dans la pratique, bien qu'il permette des déterminations très exactes et, pour cette raison, il est presque exclusivement employé pour les recherches scientifiques. L'appareil de *Mitscherlich*, le plus ancien des instruments employés dans l'industrie, a été dans ces derniers temps remplacé par les nouveaux appareils, et il n'est plus que rarement employé. En Allemagne, on se sert maintenant presque exclusivement de l'appareil de *Soleil-Duboscq*, perfectionné par *Ventzke-Scheibler*, tandis qu'en France on emploie l'appareil de *Soleil-Duboscq* et les instruments à pénombre de *Cornu-Duboscq* et de *Laurent*¹.

[**Saccharimètre de Soleil-Duboscq.** — Cet appareil (fig. 169 et 170) peut être

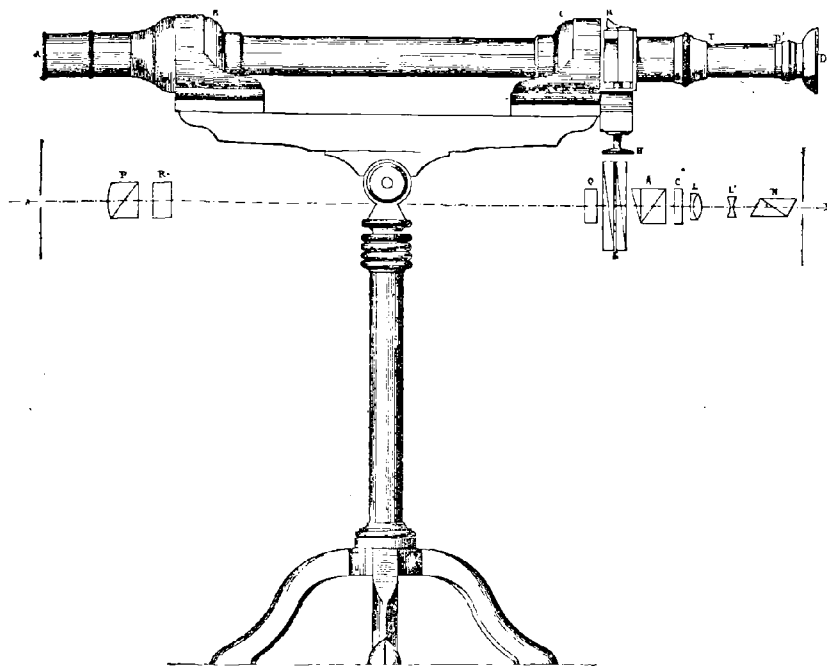


Fig. 169. Saccharimètre de Soleil-Duboscq.

considéré comme formé de trois parties : deux fixes, AB (le *polariseur*) et CD (le *compensateur*), et l'autre mobile, que l'on place entre B et C, et qui est un tube destiné à recevoir le liquide à essayer.

L'extrémité A étant dirigée vers une lampe modérateur (ou un bec de gaz), la lumière pénètre en A et traverse le prisme biréfringent ou polariseur P, formé d'une lentille de crown-glass à surface convexe et d'un prisme de spath d'Islande doublement réfringent. Ces rayons rendus parallèles par la lentille se dédoublent en traversant le prisme et donnent naissance à un double faisceau de lumière

¹ Voyez pour la description des appareils de *Mitscherlich*, de *Ventzke-Scheibler* et de *Wild* : WALKHOFF, *Traité de fabrication et raffinage du sucre de betteraves*, t. I, p. 543 et suivantes.

polarisée; le faisceau extraordinaire est dévié du champ de l'appareil, le faisceau ordinaire seul continue sa route et tombe sur la plaque R. Celle-ci est formée de deux demi-disques de cristal de roche accolés l'un à l'autre et montés de façon à dévier d'une même quantité le plan de polarisation des rayons lumineux, l'un à gauche, l'autre à droite. Polarisé dans cette partie de l'appareil, le rayon lumineux acquiert des propriétés telles que le sucre peut agir sur lui. Le rayon polarisé passe ensuite dans le tube BC, contenant la solution sucrée, qui agit sur le rayon polarisé et le *dévie*, puis ce dernier pénètre dans la partie CD ou compensateur, qui sert à annuler l'action du sucre. Cette partie se compose : 1° d'une plaque rectangulaire de cristal de roche Q, de rotation contraire à celle du sucre cristallisable; 2° de deux plaques prismatiques de cristal de roche K, de rotation contraire à celle de la première plaque Q, accolées à des prismes de verre, de manière à former ensemble une nouvelle plaque rectangulaire d'épaisseur constante. Ces plaques sont mobiles et glissent l'une sur l'autre par la rotation du bouton H; elles forment donc en réalité une plaque unique de quartz dont l'épaisseur peut varier depuis zéro, ou à peu près, jusqu'au double de l'épaisseur de l'une des lames. En sortant du compensateur, le rayon lumineux rencontre le prisme analyseur A, fixé invariablement et formé d'un prisme en flint-glass, d'un prisme en crown-glass et d'un prisme en spath d'Islande, il traverse ensuite la plaque de cristal de roche C, les deux lentilles L et L' de l'oculaire et le prisme de nicol N, disposé dans une monture mobile.

Suivant que la solution sucrée contenue dans le tube BC est plus ou moins riche, elle dévie plus ou moins le rayon polarisé et il faut, pour annuler cette déviation, une épaisseur de cristal de roche plus ou moins grande. Au moyen du bouton H, on peut faire varier cette épaisseur et faire mouvoir en même temps sur l'échelle RR' (fig. 170) un index I qui, lorsque l'annulation est complète, donne immédiatement la richesse en sucre de la solution analysée. Lorsque l'index correspond au zéro de l'échelle, l'action du compensateur est nulle; cette position correspond par conséquent à un liquide qui n'a pas dévié le rayon polarisé, qui par suite ne contient pas de sucre. Lorsque l'index est au point 100, l'épaisseur des lames de cristal de roche compense la déviation qu'a éprouvée le rayon lumineux en traversant 20 cm. d'une solution de 16,55 gr. de sucre raffiné dans 100 C. C. Il résulte de là que *chaque degré de l'échelle correspond à 0,1655 gr. de sucre cristallisable en 100 centimètres cubes de dissolution ou à 1 pour 100 de sucre cristallisable*

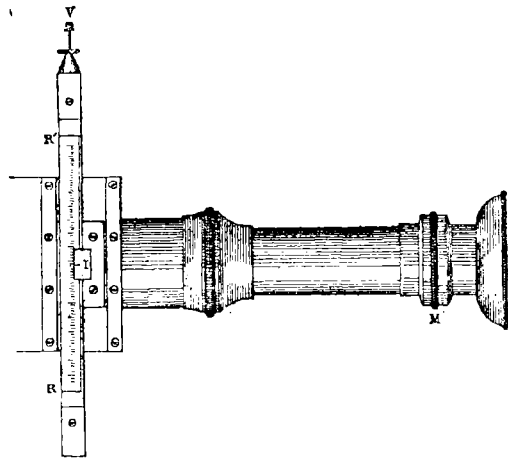


Fig. 170.

dans une matière sucrée dont on a dissous 16,35 gr. dans 100 centimètres cubes.

Les parties du saccharimètre sur lesquelles l'expérimentateur doit agir sont : 1° le petit tube mobile ou porte-oculaire D'D (fig. 169), contre lequel on applique l'œil et qu'on enfonce ou retire, jusqu'à ce qu'on réussisse à voir distinctement à travers le liquide contenu dans le tube BC; 2° le petit bouton V (fig. 170), qui sert à régler l'instrument, c'est-à-dire à faire coïncider le zéro de l'échelle avec le zéro de l'index; 3° le grand bouton à axe vertical H (fig. 169), à l'aide duquel on fait varier l'épaisseur des lames compensatrices et mouvoir en même temps l'index sur l'échelle; 4° l'anneau moletté M (fig. 170), servant à faire varier la position du prisme de nicol N.

Le tube (fig. 171) dans lequel on met la solution sucrée est en laiton et sa longueur est égale à 200 mm.; il est fermé aux deux extrémités par de petits disques en verre épais maintenus à l'aide des viroles en laiton E'P, qui se vissent sur la partie filetée du tube (B et C). Il y a avec le saccharimètre trois tubes semblables, dont deux servent pour les solutions sucrées et le troisième est toujours rempli d'eau pure.

Manuel opératoire. — Pour rendre l'opération plus facile et plus précise, il est convenable d'établir le saccharimètre dans une chambre noire. On place devant l'instrument (en

A) une lampe modérateur ou un bec de gaz à flamme fixe, qu'on enferme dans un étui en tôle noircie, muni d'une tubulure latérale en regard de la partie la plus éclairante de la flamme (fig. 172). S'étant assuré que la lumière traverse l'axe de l'appareil, on met le tube contenant de l'eau pure à la place qui lui est réservée entre B et C, en ayant soin de faire correspondre exactement son axe avec celui de l'instrument; appliquant ensuite l'œil en D, on enfonce ou retire le tube mobile DD' jusqu'à ce qu'on voie distinctement un disque partagé en deux parties égales, colorées d'une même teinte ou de deux teintes différentes et séparées l'une de l'autre par une ligne noire, qui doit apparaître

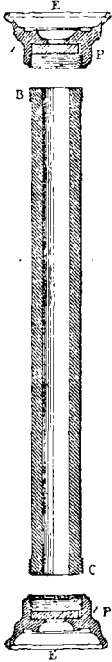


Fig. 171.
Tube du saccharimètre
de Soleil-Duboscq.

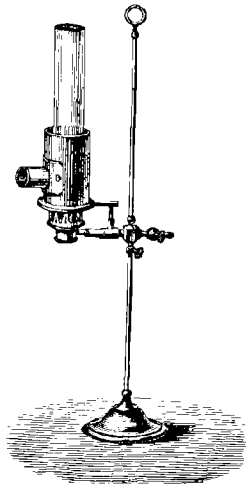


Fig. 172.
Lampe à gaz.

bien tranchée et bien nette. Si, comme cela arrive en général, les deux demi-disques n'ont pas la même teinte ou nuance, on tourne le bouton H, soit de gauche à droite, soit de droite à gauche, jusqu'à ce que les teintes des deux demi-disques soient parfaitement identiques et que l'œil ne puisse discerner entre elles aucune différence. Mais il ne suffit pas que les deux disques aient la même teinte : il faut, en outre, pour que l'opération ait tout le degré d'exactitude possible, que

cette teinte uniforme soit la teinte la plus sensible. Cette *teinte sensible* n'est pas la même pour tous les yeux. Voici comment chacun reconnaîtra celle qui est propre à son œil et avec laquelle il devra toujours opérer. Si, en même temps qu'on applique l'œil contre l'ouverture D du saccharimètre, on fait tourner l'anneau moletté M (fig. 170), on voit que la couleur des demi-disques change sans cesse et ne redevient la même qu'après un demi-tour. Admettons qu'on s'arrête quand les demi-disques offrent une teinte identique; à partir de ce moment, en faisant tourner très doucement l'anneau B dans le même sens, on fait apparaître successivement les couleurs suivantes : orangé, vert, indigo, bleu, violet et rouge. En regardant attentivement, on rencontre une certaine nuance pour laquelle l'uniformité de teinte, établie primitivement pour l'orangé, n'existe plus. On perçoit alors une différence entre les deux demi-disques qu'on n'avait pas saisie d'abord. La même épreuve, répétée plusieurs fois et à des jours différents avec la même lumière, permet de constater que la nuance qui présente une différence là où avec une autre couleur on voyait l'égalité de teinte, est toujours la même; or cette teinte est pour l'observateur la *teinte sensible*; il devra donc s'y attacher et prendre toujours son pointé sur elle. Pour le plus grand nombre des yeux, quand le saccharimètre est éclairé avec la lumière du gaz, la teinte sensible est le *vert rosé*; pour certaines personnes la teinte la plus sensible est une autre couleur, quelquefois une couleur brillante. La couleur vert rosé offre cette propriété que si, lorsqu'on l'observe, on fait tourner tant soit peu l'anneau M, l'un des demi-disques passe subitement au rouge, l'autre au vert. Cela fait, en faisant tourner convenablement le bouton H et l'anneau M, l'observateur ne s'arrêtera que lorsque les deux demi-disques seront colorés très uniformément de la même teinte sensible, qu'il a appris à reconnaître en procédant comme il vient d'être dit et avec laquelle les observations doivent toujours être faites; il regardera alors si, sur la règle divisée, le trait zéro coïncide exactement avec le trait de l'indicateur I; si la coïncidence n'est pas parfaite, il l'établira en faisant tourner le petit bouton V.

L'instrument une fois réglé, on retire le tube rempli d'eau pure et on le remplace par le tube contenant la solution sucrée. Regardant alors dans l'instrument, on voit que l'uniformité de teinte des deux demi-disques n'existe plus; on la rétablit en faisant tourner le bouton H, jusqu'à ce que les deux nuances soient parfaitement identiques. Comme la solution sucrée est le plus souvent colorée, la teinte uniforme rétablie n'est pas, en général, la teinte sensible, à laquelle il faut cependant revenir et que la couleur propre de la dissolution a fait disparaître. On fera donc tourner aussi le bouton moletté M pour ramener la teinte sensible. Cette teinte revenue, l'égalité de nuance des deux demi-disques, que l'on croyait avoir établie, peut n'être plus parfaite, et il faudra tourner encore une fois le bouton H, pour la rendre aussi absolue que possible. La teinte des deux demi-disques étant bien uniforme, il ne reste plus qu'à lire, sur la règle divisée RR', à quelle division de l'échelle correspond le trait de l'indicateur; on fera bien de regarder à deux ou trois reprises différentes et à quelques secondes d'intervalle si l'on retrouve toujours la même division. Le nombre correspondant à cette division donne immédiatement en *centièmes* la teneur en sucre de la solution essayée. La lecture doit être faite avec une loupe, l'œil étant tenu vis-à-vis le trait de l'index et l'é-

chelle bien éclairée à l'aide d'une bougie ou d'un bec de gaz, qu'on ouvre au moment de la lecture.

Il ne faut pas manquer de vérifier de temps en temps l'exactitude de son saccharimètre et la sensibilité de son œil. Dans ce but, on dissout 16,35 gr. (ou 8,175 gr.) de sucre raffiné du commerce dans 100 C. C. d'eau distillée, et on examine si cette dissolution marque exactement 100 ou 50° au saccharimètre. Dans la plupart des cas, le résultat est exact; s'il n'en est pas ainsi, il faut faire rectifier l'instrument par le constructeur, bien que cependant on puisse encore s'en servir en effectuant la correction suivante : admettons que, dans plusieurs essais faits avec toutes les précautions désirables, on tombe toujours sur la division 100,75; la division 100,75 correspond par suite à 16,35 gr. de sucre, et lorsque dans une analyse on trouvera par exemple 96, la teneur centésimale de la solution sera donnée par la proportion $x : 96 = 100,75 : 100$, d'où $x = \frac{96 \times 100,75}{100} = 96,72$.

Les tubes destinés à recevoir la solution sucrée ou l'eau pure doivent avoir exactement 200 mm. de longueur; chaque millimètre correspondant à 1/2 degré saccharimétrique, si le tube est trop court seulement de 1/2 mm., 16,35 gr. de sucre pur dissous dans 100 C. C. d'eau ne marqueront pas 100°, mais seulement 99°,75; le résultat sera par suite trop faible de 1/4 pour 100. Il est donc très important de vérifier ou de faire vérifier de temps en temps la longueur des tubes que l'on emploie. On peut, suivant *Scheibler*, contrôler la longueur des tubes à l'aide d'une baguette ronde en laiton ayant exactement 200 mm. de longueur et dont les extrémités sont terminées par des surfaces parfaitement planes; dans le tube fermé à une de ses extrémités avec l'un des obturateurs, on introduit la baguette avec précaution de façon à ce qu'elle se trouve parfaitement dans l'axe du tube; maintenant, en appliquant l'autre obturateur, ce dernier ne doit pas heurter la baguette, de même que celle-ci, la fermeture du tube étant parfaite, ne doit produire aucun claquement lorsqu'on agite le tout. Les obturateurs doivent avoir leurs faces parfaitement parallèles et sans stries, et il faut serrer les viroles destinées à les fixer juste assez pour qu'elles ferment bien les tubes, car si on serrait trop fortement les obturateurs acquerraient la propriété de dévier la lumière polarisée; cette déviation peut devenir très forte lorsque, par suite de l'altération des pas de vis des viroles, on est obligé de serrer très fortement les verres pour qu'ils pressent de toutes parts contre le tube, et quand on fait tourner le tube sur lui-même, elle est susceptible de varier d'intensité par suite de l'inégalité de la pression exercée sur les diverses portions du verre. Pour remédier à cet inconvénient, *Riche* et *Bardy* ont modifié le mode de fermeture des tubes de façon que, quelle que soit la force avec laquelle on serre, les obturateurs ne sont jamais comprimés. Dans cette modification, on aujourd'hui est presque exclusivement adopté, le serrage est effectué par l'intermédiaire de disques en caoutchouc ou de ressorts à boudin placés entre la virole et l'obturateur; en outre, pour assurer le centrage parfait du tube, celui-ci est muni à ses deux extrémités de colliers en laiton ayant exactement le même diamètre.

Le saccharimètre de *Soleil-Duboscq* est souvent muni, indépendamment des tubes normaux de 200 mm., d'un tube de 220 mm., qui sert pour l'analyse des liquides additionnés de 10 pour 100 en volume d'acétate de plomb (pour les dé-

colorer). On évite ainsi la correction que nécessite l'addition de ce dernier (laquelle consiste à augmenter d'un dixième le nombre de degrés donné par l'instrument); un liquide sucré additionné d'un dixième d'un autre liquide non sucré donne en effet, sur une épaisseur de 220 mm., le même chiffre qu'il aurait donné sur une épaisseur de 200 mm. Les degrés de l'échelle indiquent directement dans ce cas la richesse saccharine centésimale.

Le saccharimètre ne doit pas être exposé à de trop grandes variations de température. *Dubrunfaut* et *Woussen*¹ ont attiré l'attention sur ce point; le premier a constaté une augmentation de pouvoir rotatoire de 1°,50 pour une élévation de température de 70° avec deux plaques de quartz inverses se compensant parfaitement.

Lorsque le saccharimètre de *Soleil-Duboscq* est bien réglé, il donne entre des mains suffisamment exercées des résultats exacts à 1/2 p. 100 près; mais il présente deux inconvénients: 1° L'observation se fait en établissant dans l'instrument, avec le tube contenant de l'eau pure, l'égalité de teinte des deux demi-disques et en la rétablissant après qu'elle a été détruite par l'interposition de la solution sucrée; or l'appréciation des teintes ne peut pas être faite par tous les observateurs d'une manière comparable; elle dépend de la sensibilité et d'une aptitude spéciale de l'œil. En outre, elle est fatigante, et pour un même observateur elle diffère suivant que son œil est plus ou moins fatigué; 2° La plupart des solutions sucrées soumises à l'essai, malgré la décoloration qu'on leur fait subir, offrent une coloration jaune-rougeâtre qui altère les teintes des deux demi-disques et peut même quelquefois les éteindre en partie. C'est pour éviter ces inconvénients, qui rendent les essais tout à fait incertains, que dans les laboratoires de l'État et aussi dans un grand nombre de laboratoires particuliers on a substitué le saccharimètre à pénombre à l'appareil de *Soleil-Duboscq*.]

[**Saccharimètre à pénombre.** — Le saccharimètre à pénombre a été imaginé par *Jellet*, de Dublin, mais les dispositions que ce physicien avait données primitivement à l'appareil ont été successivement modifiées par *Cornu*, *Duboscq*, et surtout par *Laurent*, qui l'ont amené à la forme essentiellement pratique qu'il possède aujourd'hui.

Dans le saccharimètre à pénombre les deux demi-disques *différemment colorés* de l'appareil de *Soleil-Duboscq* sont remplacés par deux demi-disques *inégalement éclairés*, de sorte que l'observation se fait en établissant l'égalité de deux ombres et non plus l'identité de deux colorations; la difficulté résultant de l'appréciation des couleurs se trouve donc ainsi écartée. La position du plan de polarisation primitive est fixée par la teinte également obscure des deux demi-disques; l'interposition de la solution sucrée détruit cette égalité, l'un des demi-disques devient très lumineux, tandis que l'autre devient noir; on fait alors mouvoir les pièces fixées à la division centésimale de façon à rétablir l'égalité d'obscurité initiale. Le saccharimètre à pénombre exige l'emploi d'une lumière monochromatique, qu'il est d'ailleurs facile d'obtenir en introduisant dans une flamme de gaz un peu de sel marin fondu contenu dans une petite corbeille en fil de platine; il se produit de cette façon une lumière jaune sensiblement homogène et

¹ *WOUSSEN, De l'analyse des sucres*, page 31, Paris, 1878.

assez vive pour que l'œil puisse en observer les moindres variations sans en être ébloui.

Le saccharimètre à pénombre est d'une sensibilité remarquable, et les indications qu'il fournit, en même temps qu'elles sont d'une exactitude inconnue jusqu'ici, s'obtiennent sans aucune fatigue pour l'œil, même pour les personnes les moins exercées.

Pour obtenir la lumière monochromatique que nécessite le saccharimètre à pénombre, on peut se servir avec avantage de la lampe à gaz salé, construite par Laurent. L'aspect de la flamme produite par cette lampe, qui est un brûleur du type de Bunsen, est représenté par la figure 175 en grandeur naturelle (la

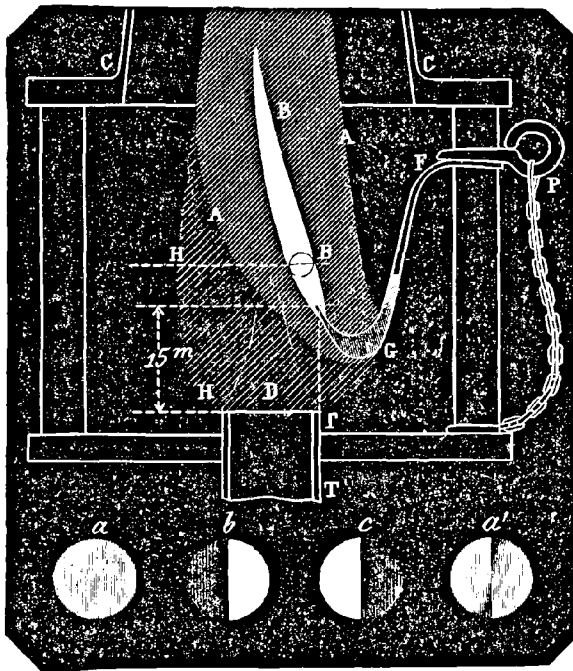


Fig. 175. Lampe à gaz salé de Laurent.

figure 176 A représente sur une échelle réduite l'ensemble de l'appareil). AA, flamme jaune peu intense produite par une faible quantité de sel marin entraîné; B, partie lumineuse très intense paraissant presque blanche, qu'il faut avoir bien soin d'obtenir; c'est sur elle qu'on dirige le saccharimètre; C, cheminée rendant la flamme fixe. La flamme du brûleur se compose de deux parties: l'une, H, violette, haute, large et très chaude, l'autre, D, est un cône peu chaud, de couleur bleue. La cuiller destinée à recevoir le sel marin fondu se compose d'un godet en

toile de platine G, soudé à un gros fil de platine F, qui est fixé à l'un des montants de la cheminée à l'aide du piton P en forme de coin, qui est retenu par une chaînette. Le bord de la cuiller doit être maintenu plat, relevé et incliné comme le montre la figure. On place le sel marin dans le godet G; lorsqu'il fond, il monte par capillarité le long du bord qui est très chaud, et donne dans le prolongement, en B, une flamme étroite excessivement brillante. On ne doit mettre dans la cuiller que peu de sel à la fois (gros comme une lentille). Quand il y en a trop ou trop peu, on n'obtient pas bien la partie lumineuse B. L'obtention de cette lumière vive B, qui est indispensable, dépend de la forme de la flamme, de celle de la cuiller et de sa place. Lorsque les conditions requises seront mal

observées, la flamme tout entière est colorée en jaune ; elle paraît très lumineuse, mais malgré cela elle est insuffisante. Une virole établie au-dessous du tube T (et indiquée par la lettre V dans la figure 176) permet de régler la forme de la flamme. Le bord de la cuiller doit être situé sur le prolongement du tube T, à 15 mm. environ au-dessus ; on reconnaît que la cuiller est bien placée dès qu'on aperçoit la flamme brillante intérieure B. Avec cette disposition, on évite aussi que le sel, en fondant en G, ne vienne à tomber dans l'intérieur du tube T, sur l'orifice de sortie du gaz, et par suite à l'obstruer. Il est bon d'amorcer pour ainsi dire la cuiller, lorsque son bord ne contient plus de sel et qu'on n'aperçoit plus la flamme B. Il suffit alors de passer une lame quelconque du fond du godet G vers le haut du bord relevé, en dehors et en dedans. Pour allumer la lampe, on bouche avec les doigts les trous percés dans la virole, on allume en haut du tube, puis on ôte les doigts, et la flamme prend son aspect normal. Si le bec s'allumait en dedans, on fermerait le robinet et l'on recommencerait en laissant échapper un peu de gaz. S'il continuait à brûler en dedans, on tournerait légèrement la virole de façon à diminuer l'accès de l'air.

Lorsqu'on n'a pas de gaz à sa disposition, on peut, à la place de la lampe qui vient d'être décrite, employer un éolipyle alimenté avec de l'alcool ou de l'esprit de bois et dont la flamme verticale est colorée en jaune avec du sel marin. *Laurent* construit un modèle d'éolipyle sur lequel est adapté une cuiller en platine pour le sel ; semblable à celle de sa lampe à gaz salé¹.]

[**Saccharimètre de Cornu-Duboscq.** — Il se compose de deux tubes fixes et d'un tube mobile. Ce dernier renferme la solution sucrée et est semblable à

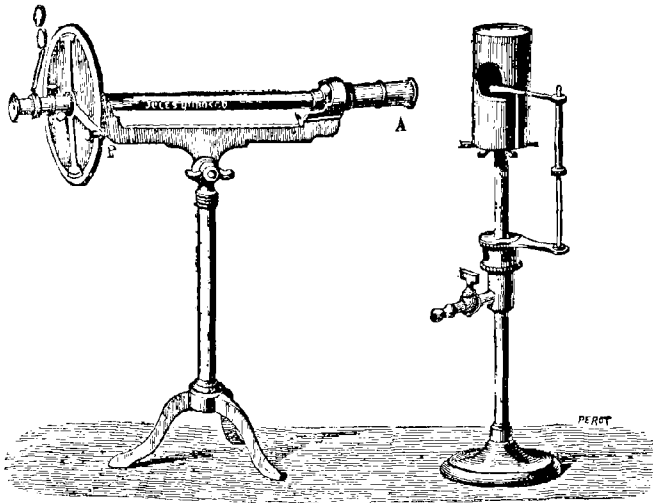


Fig. 174. Saccharimètre à pénombre de Cornu-Duboscq.

celui de l'appareil *Soleil-Duboscq.* Dans le tube fixe A (fig. 174), placé directement en face de la source lumineuse, se trouve le *polariseur*, consistant en un prisme

¹ Voyez la *Sucrierie indigène et coloniale*, t. XIV, p. 501, 1879.

de Nicol offrant une disposition spéciale, l'autre tube fixe renferme l'analyseur et il se termine par une lunette de Galilée pour la mise au point. L'analyseur, monté au centre d'un plateau vertical gradué, est fixé à une alidade portant deux verniers et engrenant une denture taillée sur la tranche du plateau. A l'aide du pignon P, on peut imprimer à l'alidade et à l'analyseur un mouvement de rotation autour de l'axe optique de l'instrument. Le plateau est pourvu de deux graduations : l'une, la *supérieure*, en *degrés saccharimétriques*, l'autre, l'*inférieure*, en *degrés et demi-degrés du cercle*; la première, dont les divisions correspondent à celles du saccharimètre de *Soleil-Duboscq*, sert pour les essais de sucre, la seconde est destinée aux recherches scientifiques⁴. Les graduations sont éclairées par la lumière de la lampe réfléchiée par un petit miroir placé au-dessus d'une loupe destinée à faciliter la lecture. Le bouton moletté D permet d'imprimer à l'analyseur un mouvement de rotation à droite et à gauche indépendant de celui de l'alidade, afin de régler l'instrument. Les seules pièces que l'observateur ait à faire mouvoir sont : la lunette de Galilée pour la mise au point, le bouton de réglage D pour la détermination du zéro et le pignon P commandant le mouvement de l'alidade pour la mesure de la teneur centésimale de la solution sucrée soumise à l'essai.

Manipulation de l'appareil. — On commence par disposer l'axe de l'instrument dans la direction de la flamme monochromatique, laquelle doit être placée à 15 centimètres environ de l'appareil, et, après avoir mis en place le tube mobile rempli d'eau pure, on amène le zéro du vernier en coïncidence avec le zéro de l'échelle saccharimétrique, puis, retirant ou enfonçant plus ou moins la lunette de Galilée jusqu'à ce qu'on distingue nettement une ligne noire verticale séparant en deux parties égales un disque éclairé, on observe attentivement si les deux moitiés du disque paraissent avoir exactement la même pénombre (fig. 175, b). S'il

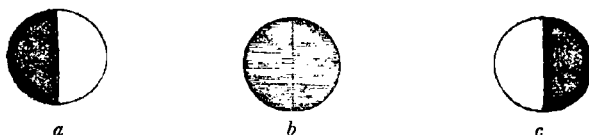


Fig. 175.

n'en est pas ainsi, on tourne un peu, dans un sens ou dans l'autre, le bouton D qui agit sur l'analyseur, et une fois le disque ramené à l'égalité de ton dans toute sa surface, le zéro du vernier étant bien sur le zéro de l'échelle saccharimétrique, l'instrument est réglé et l'on peut procéder à l'examen de la solution sucrée.

A cet effet, on remplace le tube à eau par un autre tube contenant la solution sucrée qu'il s'agit d'essayer. On remet alors l'œil à la lunette et l'on voit que

⁴ [Comme 75 gr. de sucre pur dissous dans 100 C. C. marquent 100° divis. du cercle, il faut, pour avoir la richesse centésimale d'un sucre brut, en se servant de la division du cercle, dissoudre 15 gr. de ce sucre dans 100 C. C. et multiplier par 5 les degrés lus; de même, pour avoir la richesse saccharine centésimale d'un liquide sucré quelconque, il suffit de multiplier par 0,75 gr. le nombre de degrés divis. du cercle que marque ce liquide au saccharimètre: 1° div. du cercle = 0,75 gr. de sucre dans 100 C. C.; 16,35 de sucre raffiné dissous dans 100 C. C. marquent 21°,40 divis. du cercle.]

l'égalité de ton des demi-disques n'existe plus, l'une de ces moitiés paraissant plus éclairée que l'autre (fig. 175, *a* et *c*). On saisit alors le pignon P de l'alidade et, le tournant doucement d'un côté, on observe si l'inégalité de ton des deux demi-disques augmente ou diminue; si elle augmente, on tourne en sens opposé; si elle diminue, on n'a plus qu'à la faire disparaître en tournant très lentement le pignon P, jusqu'à ce que l'œil ne distingue plus de différence entre les deux pénombres accolées (fig. 175, *b*). L'appareil étant construit plus spécialement pour l'étude du sucre cristallisable, on peut s'épargner ce petit tâtonnement en faisant mouvoir immédiatement l'alidade du côté qui porte l'indication : **sucre cristallisable**.

L'égalité des pénombres établie, il ne reste plus qu'à lire sur la graduation supérieure du plateau le nombre devant lequel s'est arrêté le zéro du vernier; ce nombre indique immédiatement, comme dans le saccharimètre de *Soleil-Duboscq*, la richesse centésimale en sucre de la solution analysée.]

[**Saccharimètre de Laurent**¹. — Le saccharimètre de Laurent a sur celui de *Cornu-Duboscq* certains avantages; le plus important consiste en ce que le polariseur peut tourner autour de l'axe optique de l'appareil, ce qui permet de laisser passer plus ou moins de lumière et par suite d'obtenir, tout en conservant le même zéro, des pénombres plus ou moins claires, c'est-à-dire celles qui conviennent le mieux comme intensité pour la solution soumise à l'examen. Lorsque celle-ci est très colorée, on laisse passer beaucoup de lumière, on choisit des pénombres très claires; si au contraire elle est incolore, on choisit des pénombres foncées. Grâce à cette disposition du polariseur, et aussi à la sensibilité de l'appareil (sensibilité qui est telle que l'observation peut être faite à travers un tube de 10 centimètres seulement), la coloration que peuvent présenter les liqueurs sucrées essayées n'apporte plus aucune difficulté aux observations.

Le saccharimètre Laurent est représenté par la figure 176. Le tube B, tourné du côté de la source lumineuse, renferme le polariseur; le levier J, mobile sur un petit cadran K, permet de faire tourner le polariseur, afin de laisser passer plus ou moins de lumière suivant la coloration de la solution observée. Dans le tube B se trouvent l'analyseur et la lunette de Galilée nécessaire pour la mise au point. F est le bouton de réglage pour la mise au zéro. C est le cadran portant, comme l'appareil de *Cornu-Duboscq*, deux graduations, l'une en degrés saccharimétriques, l'autre en degrés et demi-degrés du cercle ou la division *Vivien*²; sur ce cadran se meut une alidade munie d'un vernier, que l'on fait tourner à l'aide du bouton G, portant un pignon marchant avec les dents taillées à la circonférence du cadran. M est un miroir réfléchissant sur la graduation la lumière de la lampe A, L la loupe pour faciliter la lecture, A la lampe à gaz salé décrite précédemment (page 688). Enfin, entre la flamme et le polariseur se trouve un cristal de bichromate de potassium, destiné à rendre la flamme plus monochro-

¹ Voyez pour la théorie de l'appareil : *Bulletin de la Société d'encouragement*, 1876, n° 36, *Journal de physique*, t. VIII, 1879, et *Comptes rendus*, 20 octobre 1879.

² [La graduation *Vivien* comprend 162 divisions; chaque division correspond à 0,1 gr. de sucre en 100 C. C. de solution ou à 1 pour 100 de sucre cristallisable dans un sucre brut dont on a dissous 10 gr. dans 100 C. C.]

matique; on ne laisse ce cristal que lorsque les liquides essayés sont incolores et on le supprime quand ils sont jaunes, mais limpides.

Manipulation de l'appareil. — L'observateur ne doit agir que sur les pièces suivantes : la lunette de Galilée pour la mise au point, le bouton de réglage F pour la mise au zéro, le levier K pour laisser passer plus ou moins de lumière, le bouton G commandant le mouvement de l'alidade.

L'appareil étant disposé dans une pièce obscure et son extrémité B tournée vers la flamme A, on procède au *réglage*. A cet effet, on regarde à travers la loupe L, qu'on sort ou qu'on rentre, jusqu'à ce qu'on voie nettement les divisions éclairées

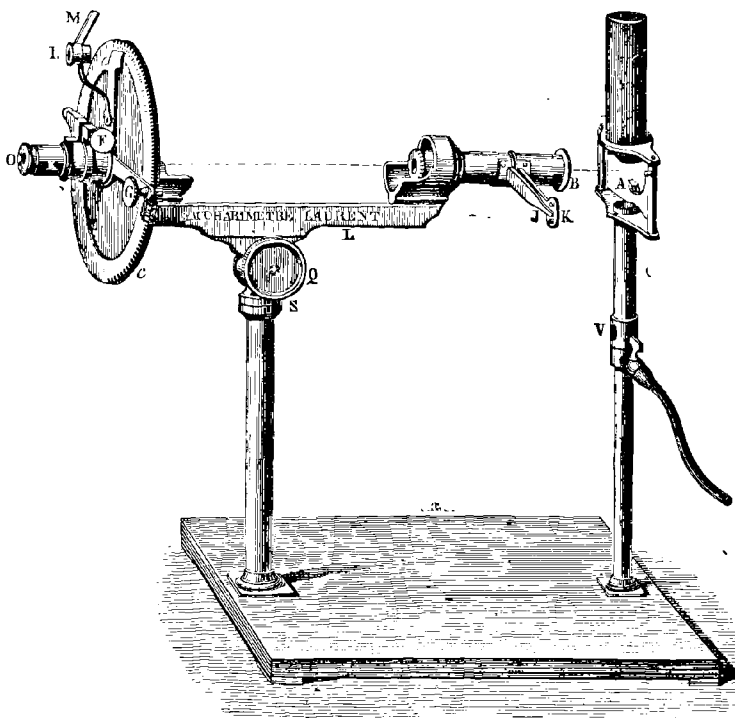


Fig. 176. Saccharimètre à pénombre de Laurent.

par la lumière réfléchie de A par le miroir M. On relève alors le levier K jusqu'à son cran d'arrêt supérieur et l'on place un tube de 20 centimètres rempli d'eau pure. Tournant alors le bouton G, on amène le zéro du vernier vers la septième division environ, à droite ou à gauche du zéro de la division saccharimétrique. On regarde ensuite en O, et on a l'apparence de *b* ou de *c* (fig. 173, p. 688), c'est-à-dire un disque divisé en deux moitiés, l'une jaune clair, l'autre noir jaunâtre, et l'on sort ou l'on rentre le tube O de la lunette de Galilée de façon à voir bien nettement la séparation des deux demi-disques. Ce pointé est très important pour bien établir plus tard l'égalité de tons; mieux il est fait est plus l'appareil est sensible. On saisit alors l'appareil de la main gauche par la règle L et on le dirige peu à

peu vers l'endroit de la flamme qui fait apparaître le disque mieux éclairé. On regarde de nouveau à travers la loupe L et l'on agit sur le bouton G pour faire coïncider, cette fois, exactement le zéro du vernier avec le zéro de la division saccharimétrique, puis on regarde dans l'appareil. Si ce dernier est bien réglé, on verra les deux demi-disques d'un gris jaunâtre sombre et bien égaux en intensité (*a*, fig. 173); s'il n'en est pas ainsi, on aura l'apparence *b* ou *c*; pour ramener à l'égalité de tons, il faudra tourner le bouton F. On tourne dans le bon sens, quand le côté foncé s'éclaircit et que le côté clair s'assombrit. On est à l'égalité de tons, lorsque en tournant le bouton G alternativement à droite et à gauche et par petits mouvements, on passe successivement de l'apparence *a* à celle de *b* et *c*, pour s'arrêter définitivement à celle de *a*. L'appareil est alors réglé, mais il faut le vérifier. Dans ce but, on déplace l'alidade à l'aide du bouton G, et au moyen de ce même bouton, on reproduit l'égalité de tons. Si l'on a bien opéré, on doit, en regardant à travers la loupe L, retrouver le zéro du vernier en coïncidence avec celui de la division saccharimétrique. S'il n'en était pas ainsi, c'est que l'on n'aurait pas bien opéré, et il faudrait retoucher légèrement au bouton F, dans un sens ou dans l'autre, jusqu'à ce qu'on arrive bien à la coïncidence des zéros, en établissant l'égalité de tons au moyen du bouton G, et alors seulement l'appareil est bien réglé. Un essai analogue, fait après avoir substitué au tube à eau une lame de quartz de 1 mm. d'épaisseur, donne le point 100 de la division saccharimétrique, si l'appareil est bien construit. Il est convenable de répéter fréquemment ces deux expériences.

L'appareil étant vérifié, on enlève le tube à eau, on le remplace par un autre tube contenant la solution sucrée à essayer et l'on procède à l'observation. On voit alors que l'image n'est plus nette; pour lui rendre sa netteté, on remet au point en sortant la pièce O de 1 ou 2 mm. Continuant l'observation, on s'aperçoit que les deux côtés du disque *a* (fig. 173) sont devenus plus clairs et inégalement. Il faut alors tourner le bouton G (fig. 176) dans un sens tel que le côté moins clair continue à devenir foncé jusqu'au noir; on poursuit, s'il s'éclaircit bientôt et si c'est l'autre qui devient noir presque immédiatement, on a alors dépassé; on revient légèrement en arrière et l'on établit l'égalité de tons, par une série d'oscillations du bouton G de plus en plus petites et faisant passer de l'apparence *b* (fig. 173) à celle *c*, pour s'arrêter enfin à celle *a*. Lorsque ce point est atteint, il ne reste plus qu'à lire à quel nombre de la graduation saccharimétrique correspond le zéro du vernier. Le nombre trouvé indique immédiatement la richesse centésimale en sucre de la solution essayée. Il est bon de recommencer plusieurs fois la lecture, en faisant tourner chaque fois le tube sur lui-même, et l'on prend la moyenne des observations.

Quand on cherche à établir l'égalité de tons et qu'on regarde attentivement, on n'obtient pas toujours l'apparence *a* (fig. 173), mais bien celle *a'*; à la partie supérieure, le côté droit, par exemple, est plus foncé; c'est l'inverse en bas; on n'a l'égalité absolue qu'au centre. Cela tient à ce que les rayons ne sont pas rigoureusement parallèles à l'axe des polariseurs. On peut cependant, quand ce fait se produit, obtenir des résultats exacts. Pour cela, on vise le centre, et au moyen de petites oscillations des boutons G ou F on arrive parfaitement à égaliser la partie supérieure de droite avec celle inférieure de gauche. On a pour ainsi

dire deux triangles estompés égaux; quand la surface de l'un augmente, celle de l'autre diminue. Quand le tube contenant la liqueur sucrée est mis en place, les demi-disques n'ont plus rigoureusement la même couleur lorsqu'on a obtenu l'égalité des pénombres; ce phénomène se produit lorsque la flamme est intense et la liqueur peu colorée, et il est dû à ce que la flamme n'est pas rigoureu-

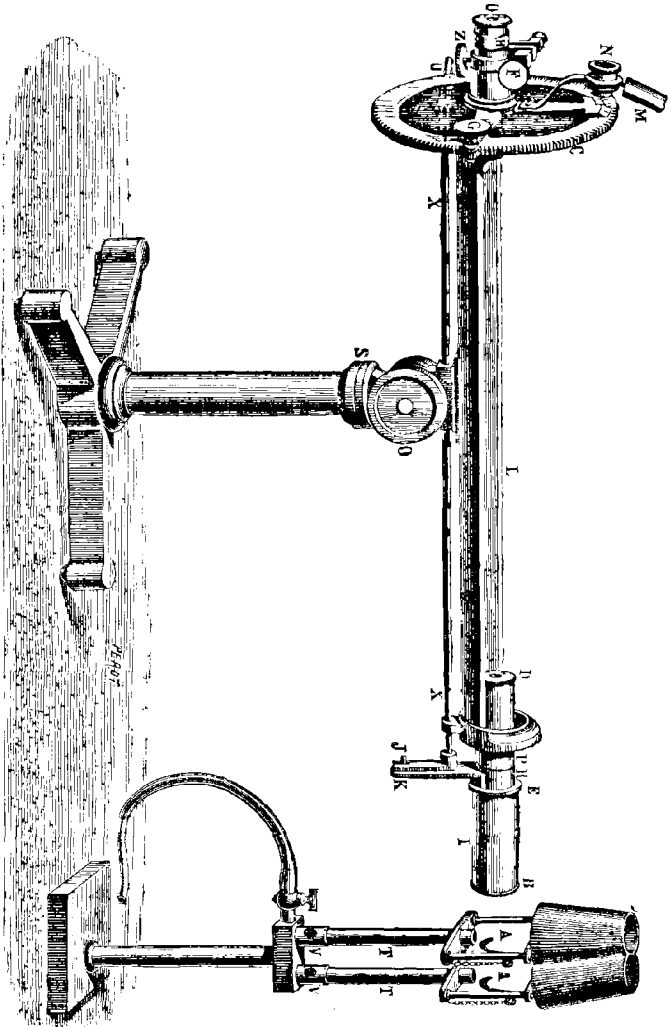


Fig. 177. Saccharimètre à pénombre Laurent (grand modèle).

B, lentille éclairante vissée dans le tube J noirci, vissé lui-même sur E; — E, barillet portant un diaphragme à petit trou, lequel reçoit la bonnette contenant le cristal de bichromate de potassium; — R, tube portant le levier K, il entre dans le tube P, vissé sur la règle L et porte un tube renfermant le polariseur et une lentille qui se dévisse; — D, diaphragme recouvert sur une moitié par une plaque de quartz, que l'on visse avec la lunette de Galilée OH; — K, levier fixé sur le tube R et servant à faire tourner le polariseur par l'intermédiaire des pièces J, X et U; — L, règle en bronze en forme de V, servant à recevoir le tube à observation; — G, cadran portant les divisions; — G, alidade; — M, miroir renvoyant la lumière de la lampe sur les divisions; — H, tube oculaire entrant dans celui qui porte l'alidade; — P, bouton de réglage pour établir l'égalité de tons lorsque le zéro du vernier coïncide avec celui de la division correspondante; il pousse le tube H et un fort ressort antagoniste le ramène; — Z, bouton de serrage pour fixer le tube H, quand on a bien établi le zéro; — O, bonnette du tube oculaire, mobile dans H, servant à mettre au point; — AA, lampe à gaz salé double; — TT, tubes amenant le gaz; — VV, visées pour régler l'axe de l'air.

sement monochromatique. Dans ce cas, il est préférable de mettre le cristal de bichromate de potassium entre la lumière et le polariseur; on retrouve alors tout le fond gris jaunâtre du zéro. Mais si le liquide est jaune, il vaut mieux ne pas le mettre, afin d'avoir toujours le plus de lumière possible. On peut dans tous les cas faire une lecture exacte en s'y prenant de la manière suivante : On

fixe la ligne de séparation au centre des deux demi-disques et on fait tourner le bouton G alternativement dans un sens et dans l'autre (lorsqu'on est près de l'égalité de tons), en réduisant de plus en plus l'amplitude des oscillations; on voit alors une petite ombre qui semble aller et venir de chaque côté de cette ligne. On s'arrête lorsqu'elle paraît stationnaire et que cette ligne même, qui paraissait se courber ou s'incliner successivement dans les deux sens, reste droite et même disparaît. Tout cela se fait très-vite sans retirer l'œil de la lunette et sans s'occuper des couleurs. Quand les solutions sucrées soumises à l'essai sont un peu colorées et que l'observation en est difficile, on abaisse le levier K, jusqu'à ce que la lumière paraisse suffisante; mais, en général, il est préférable d'opérer avec le moins de lumière possible, car plus on laisse entrer de lumière dans l'appareil, moins celui-ci est sensible.

Laurent construit trois modèles de son saccharimètre : 1^o le modèle avec une seule division en degrés saccharimétriques, avec vernier donnant les dixièmes de division, c'est-à-dire les millièmes de sucre; 2^o le modèle à deux divisions, celle en degrés saccharimétriques et la division en degrés du cercle ou la division Vivien (fig. 176); 3^o le grand modèle également à deux divisions : division en degrés saccharimétriques, division en degrés du cercle ou division Vivien, seulement l'échelle en degrés du cercle va jusqu'à 560° et il est disposé de façon qu'on puisse employer des tubes de longueur variable jusqu'à 50 cm. (fig. 177), et comme l'observation à l'aide de longs tubes nécessite une lumière beaucoup plus vive, le brûleur est double et se compose de deux brûleurs placés sur le même pied, l'un derrière l'autre, dans le plan vertical de l'appareil.

Saccharimètre Laurent à lumière blanche ordinaire. — Les saccharimètres à

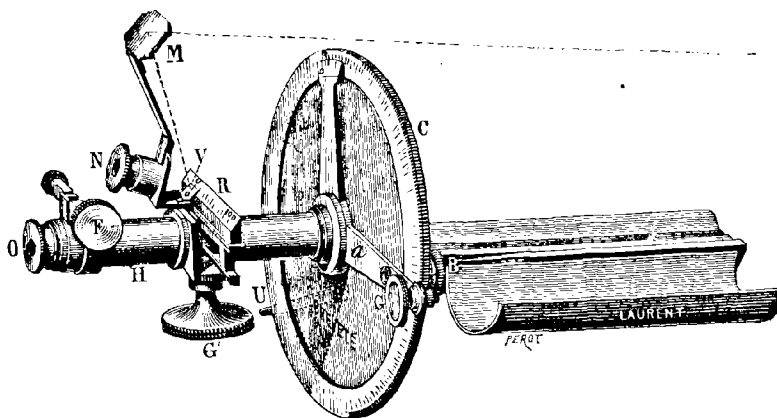


Fig. 1 Saccharimètre de Laurent à lumière blanche ordinaire.

pénombre de *Cornu-Duboscq* et de *Laurent*, qui viennent d'être décrits, exigent tous l'emploi de la lumière jaune du sodium. Mais pour la production de cette lumière on a besoin d'un appareil spécial, dont le fonctionnement doit être surveillé avec soin. Dans les fabriques de sucre et les raffineries, où souvent les essais doivent être effectués rapidement, une flamme blanche ordinaire, que l'on a toujours sous la main, est beaucoup plus commode.

La modification que *Laurent* a apportée tout récemment à son saccharimètre a précisément pour but de rendre possible l'emploi de la lumière blanche, tout en permettant d'obtenir des résultats exacts. Cet habile constructeur place dans un saccharimètre à pénombre ordinaire, entre le cadran et l'analyseur OH, un compensateur de *Soleil* (fig. 178). L'alidade *a* est alors arrêtée au moyen du bouton B fixé derrière le cadran, et le porte-loupe, supprimé dans la figure, est rabattu sur le côté. La loupe N, le bouton F et l'analyseur OH appartiennent au système à cadran. (Dans les appareils construits pour la lumière blanche seulement, le cadran C est remplacé par un disque sans alidade, qui sert d'écran.) Pour le reste, l'instrument ressemble à celui décrit précédemment, excepté qu'au lieu de la lampe à gaz salé on emploie une flamme blanche quelconque que l'on place toujours à 20 cm. de l'objectif (une flamme plate de gaz ou de pétrole est ce qu'il y a de plus convenable). L'appareil est toujours à pénombre et sa manipulation est à peu près la même que celle du saccharimètre ordinaire de *Laurent*. Les divisions rectilignes de la règle R et du vernier V sont semblables à celles de l'appareil de *Soleil-Duboscq*. Pour le réglage du zéro, on commence par mettre le zéro du vernier en face du zéro de la règle, en regardant à travers la loupe N (mise au point) et tournant le bouton G', puis regardant en O (mis au point), on établit l'égalité de tons en tournant le bouton F. (Avec la lumière blanche il faut toujours laisser en place le cristal de bichromate de potassium.) — Pour ramener l'appareil à son état primitif de saccharimètre à lumière salée, il suffit de dévisser entièrement le bouton B, de sortir tout le compensateur, de remettre N, F' et OH à leur première place, puis de mettre le zéro du vernier de l'alidade *a* en face du zéro du cadran, en regardant à la loupe préalablement relevée, et de rétablir l'égalité de tons en regardant en O et tournant F.

Dans les saccharimètres *Laurent*, 16,20 gr. de sucre chimiquement pur, dissous dans 100 C.C. et examinés dans un tube de 200 mm., marquent :

100	avec la division en centièmes de sucre,
162	— — Vivien,
21°40	— — en 360°;

ou :

1 degré division en centièmes de sucre	=	0,162	gr. de sucre dans 100 C. C.
1 — — Vivien	=	0,100	— —
1 — — en 360°.	=	0,750	— —

Comparaison des indications des différents polarimètres.

1 degré Soleil-Duboscq ou Cornu-Duboscq	=	0,1635	gr. de sucre dans 100 C. C.
1 — Laurent (division 100° de sucre)	=	0,162	— —
1 — Wentzke-Soleil	=	0,26048	— —
1 — Mitscherlich ou Wild	=	0,75	— —

Degrés.

1 degré Soleil-Duboscq ou Cornu-Duboscq	=	1,009	Laurent.
1 — Soleil-Duboscq ou Cornu-Duboscq	=	0,627	Wentzke-Soleil.
1 — Soleil-Duboscq ou Cornu-Duboscq	=	0,218	Mitscherlich ou Wild.

	degrés.	
1 degré Laurent	≈ 0,990	Soleil-Duboscq ou Cornu-Duboscq.
1 — Laurent	≈ 0,622	Wentzke-Soleil.
1 — Laurent	≈ 0,216	Mitscherlich ou Wild.
1 — Wentzke-Soleil	≈ 1,599	Soleil-Duboscq ou Cornu-Duboscq.
1 — Wentzke-Soleil	≈ 1,607	Laurent.
1 — Wentzke-Soleil	≈ 0,347	Mitscherlich ou Wild.
1 — Mitscherlich ou Wild	≈ 4,587	Soleil-Duboscq ou Cornu-Duboscq.
1 — Mitscherlich ou Wild	≈ 4,629	Laurent.
1 — Mitscherlich ou Wild	≈ 2,879	Wentzke-Soleil.]

[**Préparation des solutions sucrées pour l'examen au saccharimètre.** — S'il s'agit d'un *sucre brut*, on commence par bien mélanger l'échantillon à essayer, puis on en pèse exactement une quantité déterminée dans une capsule en cuivre étamé ou en maillechort et on dissout cette quantité dans environ 50 C. C. d'eau. Si la solution n'est pas tout à fait claire et incolore, on y ajoute un peu de sous-acétate de plomb ou d'une autre substance (alun, tannin), on agite vivement et l'on filtre. On verse la solution décolorée ou non dans un ballon jaugé de 100 C.C., puis on remplit ce dernier jusqu'au trait avec la même eau qui a servi pour effectuer la dissolution. Enfin, on remplit avec la solution ainsi obtenue un des tubes du saccharimètre et l'on procède à l'examen.

Toutes ces opérations devant être faites avec le plus grand soin pour que l'observation saccharimétrique donne un résultat exact, nous allons les décrire avec quelques détails.

Les sucres bruts sont formés de cristaux plus ou moins gros, auxquels adhère une certaine quantité de sirop ou mélasse renfermant presque toutes les impuretés, on ne peut pas par conséquent se servir d'un mortier pour effectuer le mélange de l'échantillon qu'il s'agit d'essayer (surtout lorsqu'on a affaire à des sucres inférieurs), parce qu'il pourrait arriver que des particules de sirop restent adhérentes aux parois du mortier, de sorte que le sucre soumis à l'essai serait plus pur que le lot sur lequel l'échantillon a été prélevé. C'est pourquoi on se contente de mélanger rapidement à la main tout l'échantillon versé sur une feuille de papier, en ayant soin d'écraser les parties agglomérées.

Pour faire la pesée on se sert d'une bonne balance d'analyse avec plateaux à étriers rigides pouvant peser 200 gr. et sensibles au milligramme.

Le *poids de la prise d'essai* ou *poids normal* varie avec le saccharimètre dont on dispose : il est de 16,35 gr. pour les *appareils Soleil-Duboscq* ou *Cornu-Duboscq*, et de 16,20 gr. pour les *appareils Laurent*⁴.

On pèse donc bien exactement et aussi rapidement que possible 16,35 ou

⁴ [D'après les dernières recherches de *de Luynes* et *A. Girard* (1875), 16,19 gr. de sucre pur dissous dans 100 C. C. d'eau et examinés à la lumière monochromatique jaune du chlorure de sodium, dans un tube de 260 mm., ont le même pouvoir rotatoire qu'une plaque de quartz de 1 mm. d'épaisseur, et c'est avec une pareille plaque qu'a été faite la graduation du saccharimètre *Laurent*, tandis que celle des appareils *Soleil-Duboscq* a été établie à l'aide d'une solution de sucre raffiné du commerce. En pratique, on admet 16,20 gr., et cela avec d'autant plus de raison que, suivant *Maumené* (Journ. des fabr. de sucre, 10 juin 1875), le nombre véritable résultant du calcul est 16,20 gr. ou exactement 16,1951 gr.]

16,20 gr. du sucre à essayer dans une capsule en cuivre étamé ou en maillechort, que l'on trouve ordinairement dans la boîte du saccharimètre, avec un poids de 16,35 ou de 16,20 gr. Il faut toujours employer la méthode des doubles pesées : on met ordinairement le sucre dans la capsule avec les doigts, mais lorsque celui-ci est très impur, lorsqu'il est gras, il vaut mieux se servir d'une spatule en os¹.

On verse ensuite la prise d'essai dans un verre à expériences, en faisant tomber avec une plume les particules restées adhérentes aux parois de la capsule, et s'il reste encore des traces de mélasse, on lave la capsule avec un peu d'eau chaude qu'on verse dans le verre. On ajoute environ 50 C. C. d'eau distillée ou d'eau ordinaire parfaitement limpide², puis on remue avec un agitateur en verre, afin de faciliter la dissolution; celle-ci se fait bien plus rapidement, si on la commence avec 15 ou 20 C. C. d'eau chaude; on complète alors les 50 C. C. avec de l'eau froide et, avant de procéder à une autre opération, on laisse le liquide revenir à la température ordinaire³.

Lorsque le sucre est entièrement dissous, il en résulte un liquide qui, le plus ordinairement, est trop coloré et trop trouble pour pouvoir être soumis immédiatement à l'examen saccharimétrique; c'est pourquoi il est nécessaire de le décolorer et de le clarifier. On emploie généralement pour cela une *solution d'acétate de plomb basique*, que l'on peut préparer de la manière suivante : On dissout dans un litre d'eau distillée 600 gr. d'acétate neutre de plomb et on ajoute 200 gr. de litharge, on abandonne le tout en contact pendant 12 heures dans un lieu chaud en agitant fréquemment, puis on filtre et on conserve le liquide filtré dans des flacons bien bouchés. L'acétate de plomb basique a la propriété de précipiter sous forme de sels de plomb insolubles la majeure partie des substances organiques autres que le sucre qui altèrent la pureté de la solution. Suivant que le sucre soumis à l'essai est plus ou moins pur, le sel de plomb donne un précipité plus ou moins volumineux, entraînant avec lui toutes les matières en suspension qui troublent le liquide. La quantité de solution d'acétate basique de plomb à ajouter à la solution varie avec la coloration de celle-ci, 2 à 4 centimètres cubes sont généralement suffisants; mais il faut avoir bien soin de ne pas en employer trop, bien qu'on puisse en éliminer l'excès avec quelques gouttes d'une solution de sulfate de sodium. La solution sucrée ayant été mélangée avec l'acétate de plomb, on l'agite fortement avec une baguette de verre, puis on verse le tout dans un ballon jaugé de 100 C. C., on lave le verre et l'agitateur à l'aide de la fiole à jet, on verse l'eau de lavage dans le ballon, on projette dans le verre encore un peu d'eau, puis on y fait tomber quelques gouttes d'une solution saturée de sulfate de sodium, et si ce réactif ne donne pas de précipité sensible, ce

¹ [On pourrait au besoin peser la prise d'essai dans le verre où l'on doit la dissoudre.]

² [On doit éviter d'employer une eau renfermant de l'ammoniaque libre ou des sels ammoniacaux, parce que lors de l'addition ultérieure de l'acétate de plomb il se formerait de l'acétate de plomb ammoniacal, qui précipite le sucre de canne.]

³ [On fait quelquefois la dissolution du sucre dans le ballon dont il sera question plus loin; mais l'opération est plus longue, car pour introduire le sucre dans le ballon il faut se servir d'un entonnoir, puis laver celui-ci, et en outre on ne peut pas, pour hâter la dissolution, écraser les cristaux avec un agitateur.]

qui indique que le lavage est complet, on verse cette dernière eau de lavage dans le ballon et avec de l'eau on remplit ensuite ce dernier exactement jusqu'au trait, en se servant de la fiole à jet. Les dernières portions d'eau nécessaires pour compléter les 100 C. C. sont ajoutées avec précaution et goutte à goutte sans toucher la solution sucrée avec la pointe de la fiole à jet, jusqu'à ce que le point le plus bas du ménisque concave arrive à se confondre avec le trait de jauge, ce dernier étant placé à la hauteur de l'œil. Le remplissage doit être fait avec la plus grande exactitude, car 0,1 C. C. ajouté en plus ou en moins entraînerait dans le résultat une erreur de $\pm 0,1$ p. 100. Il se forme fréquemment à la surface du liquide des bulles d'air, qui empêchent de bien voir les ménisques, mais il est facile de les éliminer en faisant tomber dans le ballon une goutte d'éther ou d'alcool absolu.

Le ballon ayant été ainsi rempli, on le bouche avec le pouce ou la paume de la main, puis on l'agite vivement afin de bien mélanger son contenu, que l'on verse ensuite sur un filtre à plis. Les premières portions du liquide filtré sont généralement troubles; on les rejette et on ne recueille que le liquide clair, qui peut présenter sans inconvénient une légère coloration jaunâtre ou verdâtre. Lorsque le liquide tout entier filtre en conservant un certain trouble, dû à des sels de plomb qui traversent le filtre, et qu'une seconde filtration sur le même filtre est insuffisante pour le rendre limpide, on peut presque toujours l'éclaircir en y plongeant une baguette de verre trempée dans l'acide acétique, qui dissout les sels en suspension. L'entonnoir, le filtre et le verre, dans lequel est reçu le liquide filtré, doivent être parfaitement secs.

La solution filtrée est alors prête pour l'examen saccharimétrique, et celui-ci doit être fait aussi rapidement que possible, afin d'éviter toute évaporation et la production d'un trouble par suite de la précipitation du plomb par l'acide carbonique de l'air. Après avoir enlevé l'un des obturateurs du tube à observation et l'avoir lavé à plusieurs reprises avec un peu de la liqueur, on verse celle-ci avec précaution dans le tube maintenu incliné, afin d'éviter la formation de bulles d'air. On laisse déborder un peu de liquide, puis on glisse sur l'orifice du tube le disque obturateur, de façon à ne pas laisser d'air, on visse la virole sans trop la serrer (voyez page 686), on met le tube sur le saccharimètre et l'on procède à l'observation, en suivant les indications qui ont été données précédemment.

Il arrive quelquefois, surtout lorsqu'on a affaire à des sucres très impurs, que la clarification avec l'acétate de plomb basique est insuffisante. Dans ce cas, l'emploi simultané d'une solution de *tannin* et de l'acétate basique de plomb donne de bons résultats. Mais avant de se servir du tannin dont on dispose, il est nécessaire de s'assurer de son inaction au point de vue optique, parce qu'un grand nombre de tannins du commerce sont actifs et doivent pour cette raison être rejetés. Il faut ajouter le tannin avant l'acétate de plomb, et ce dernier en quantité plus que suffisante pour précipiter l'excès du premier. Une solution d'*alun*, ajoutée à la solution à clarifier en même temps que l'acétate de plomb, fournit un résultat meilleur; le volumineux précipité qui se forme entraîne avec lui toutes les matières en suspension. La solution d'alun est dépourvue de propriétés optiques.

On peut aussi employer avec succès pour la clarification l'*hydrate d'alumine*,

recommandé par *Scheibler* et que l'on peut préparer de la manière suivante : A une solution de sulfate d'aluminium ou d'alun on ajoute de l'ammoniaque; on lave à plusieurs reprises avec de l'eau par décantation le précipité blanc gélatineux ainsi obtenu, et on le conserve en suspension dans l'eau. Enfin, *Pellet* recommande comme un excellent agent de clarification la *silice précipitée sèche*; il suffit de mélanger 1 gr. de cette substance avec 100 C. C. du liquide à éclairer, d'agiter, puis de filtrer, pour avoir une liqueur d'une limpidité parfaite.

Les sucres bruts très foncés donnent souvent, même après le traitement par l'acétate de plomb, des liquides qui, quoique limpides, sont encore trop rouges ou d'un jaune trop foncé pour pouvoir être soumis immédiatement à l'examen polarimétrique. Dans ce cas, on est obligé de traiter la solution par le *noir animal*. A cet effet, on délaye 10 gr. environ de noir en poudre avec 15 ou 20 C. C. du liquide clarifié qu'il s'agit de décolorer, on jette le tout sur un filtre, on laisse égoutter complètement, puis on déplace le liquide qui reste dans le noir en arrosant ce dernier avec un peu de la solution clarifiée; le noir animal ainsi traité n'absorbant plus ou seulement très peu de sucre, on verse sur le filtre 40 à 50 C. C. de la liqueur, qui s'écoule parfaitement décolorée, et qu'après deux ou trois filtrations, si c'est nécessaire, on emploie pour l'examen saccharimétrique. Avec le saccharimètre *Laurent* (voy. p. 695) et en se servant de deux flammes monochromatiques placées l'une derrière l'autre, on évite la décoloration par le noir animal, qui est toujours une opération longue et qui peut occasionner des erreurs, par suite de l'absorption d'une petite quantité de sucre par le noir.

Les ballons jaugés dont on se sert pour amener le volume de la solution sucrée à 100 C. C. doivent être vérifiés avant leur emploi, ce que l'on peut faire en faisant la tare et les pesant après les avoir remplis d'eau distillée exactement jusqu'au trait de jauge. Ceux que l'on se procure dans le commerce offrent rarement une exactitude suffisante, on constate quelquefois des différences qui peuvent aller jusqu'à 2 C. C. en plus ou en moins. Il faut aussi faire attention à ce que la marque se trouve à peu près au milieu du col; lorsqu'elle est placée trop bas, les gouttes de liquide restées adhérentes dans les parties supérieures et la difficulté de détruire la mousse empêchent que l'on puisse arriver exactement au volume de 100 C. C.; si au contraire la marque se trouve trop haute, il n'est pas facile de mélanger par agitation le contenu du vase. On doit aussi rejeter les ballons à large col, parce qu'on ne peut pas observer le niveau du liquide avec une exactitude suffisante. L'erreur que peut occasionner un ballon mal jaugé est toujours assez grande; ainsi, par exemple, si sa capacité jusqu'au trait est de 100,1 C. C. au lieu de 100 C. C., on obtiendra, en dissolvant dans ce ballon 16,20 gr. de sucre pur, non pas 100^e saccharimétriques, mais seulement 99,9 (100,1 : 100 :: 100 : x), c'est-à-dire qu'à une différence de volume de 0,1 C. C. en plus ou en moins correspond une erreur de 0,1 p. 100 en plus ou en moins.

Relativement à la préparation des solutions sucrées avec les jus, les sirops, les masses cuites, les mélasses, etc., voyez les parties de ce chapitre où il est question de ces matières.]

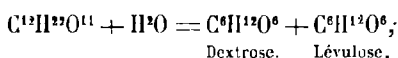
3. Dosage du sucre par inversion. — Comme on l'a dit précédemment, cette méthode est basée sur la propriété que possède le sucre interverti de réduire le

bioxyde de cuivre en solution alcaline (liqueur de *Fehling* ou de *Viollette*) en le précipitant sous forme de protoxyde.

La quantité de protoxyde de cuivre ainsi séparé fait connaître la quantité du sucre qui se trouvait dans la dissolution.

Bien que cette méthode ne soit applicable qu'au dosage du sucre interverti, elle permet cependant de doser aussi le sucre de canne, la saccharose, dès que celle-ci a été, avant le traitement par la solution alcaline de cuivre, transformée en sucre interverti.

Pour transformer le sucre de canne en sucre interverti, qui est un mélange à poids égaux de dextrose et de lévulose :



le moyen le plus sûr consiste à chauffer à 100° avec de petites quantités d'acides minéraux les solutions de sucre de canne étendues. *Nicol* a le premier fait connaître d'une manière précise les conditions dans lesquelles devait être faite cette décomposition; *Soxhlet* a constaté l'exactitude des observations de *Nicol* relativement aux points les plus essentiels (concentration de l'acide employé et durée du chauffage). — *Soxhlet* a préparé des dissolutions qui contenaient dans 100 C. C. 1 gr. ou 1/2 gr. de sucre interverti et il a procédé de la manière suivante : 9,5 gr. de sucre de canne furent dissous dans 700 C. C. d'eau bouillante, et on y ajouta 100 C. C. d'acide chlorhydrique 1/5 normal (contenant 0,72 gr. HCl); les solutions furent chauffées au bain-marie à 100° pendant 30 minutes et ensuite exactement neutralisées avec une solution titrée de soude, puis étendues à 1000 ou 2000 C. C. C'est dans ces conditions que l'on doit opérer pour la transformation de la saccharose, et pour la fixation du titre de la solution de *Fehling* il faut procéder exactement d'après les indications de *Soxhlet*. Lorsqu'on chauffe pendant un temps plus long la solution de saccharose, le pouvoir réducteur du sucre interverti diminue, probablement par suite de la formation d'acide lévulosique aux dépens de la lévulose.

Pour obtenir le sucre de canne pour la préparation de la solution de sucre interverti pur, on fait cristalliser plusieurs fois dans l'eau du sucre raffiné du commerce et on dessèche les cristaux dans le vide à 50° en présence de chlorure de calcium. On peut aussi purifier le sucre du commerce en le faisant cristalliser dans de l'alcool à 80 p. 100. La liqueur de *Fehling* destinée à la fixation du titre doit être récemment préparée; voyez pour la méthode de préparation, page 655.

On fixe le titre de la liqueur cuprique avec la solution de sucre interverti pur, et l'on procède exactement comme il a été dit à propos du glucose (page 657).

Le sucre interverti possède un pouvoir réducteur différent de celui du glucose. *Soxhlet* a trouvé que 0,5 gr. de sucre interverti dans une solution à 1 p. 100 réduisaient 101,2 C. C. de liqueur de *Fehling* non étendue, et 97 C. C. de liqueur de *Fehling* + 4 volumes d'eau; le rapport entre la quantité de l'oxyde de cuivre réduit et celle du glucose varie par suite entre 10,12 : 1 et 9,7 : 1. Nous ferons encore remarquer que la dilution de la solution de cuivre et de la solution de sucre diminue le pouvoir réducteur, un excès de cuivre l'augmente.

Il résulte de ce qui précède qu'il est de la plus grande importance d'effectuer

l'analyse dans les mêmes conditions que la fixation du titre. Les valeurs trouvées par titrage pour le pouvoir réducteur avec le sucre interverti sont purement empiriques et elles ne conviennent que pour un certain degré de concentration des solutions de sucre et de cuivre.

L'expérience elle-même est effectuée exactement comme il a été dit pour le dosage du glucose. De la quantité de cuivre on déduit la teneur en sucre interverti, qui, multipliée par 0,95, donne la quantité de la saccharose.

MATIÈRES PREMIÈRES.

Betteraves. — La détermination de la valeur des betteraves comprend en première ligne le *dosage du sucre*. Comme, pour les fabricants, la betterave n'est formée que de sucre et d'eau — ou d'eau et de substance sèche, — il est nécessaire de déterminer la quantité de ces deux éléments. Dans le jus on dose la substance sèche, ainsi que le sucre et le non-sucre; de la proportion relative de ces deux grandeurs on déduit la valeur de la betterave soumise à l'essai.

Relativement aux *opérations préliminaires* que nécessitent ces analyses, nous ferons remarquer que l'essai d'une seule betterave n'est jamais suffisant pour permettre de tirer une conclusion certaine sur la valeur d'une grande quantité de racines, parce que les différentes betteraves qui composent un lot offrent entre elles de grandes différences, quant à leur teneur en jus, en sucre, etc. On fera donc bien de toujours analyser en même temps un grand nombre de racines. Dans ce but, il faut débarrasser celles-ci, au moyen d'un lavage à l'eau, de la terre qui les salit et ensuite les étêter comme on le fait avant de les employer dans les fabriques à l'extraction du sucre (c'est-à-dire que le collet vert qui porte les feuilles doit être enlevé complètement). On détermine ensuite le poids moyen.

Détermination de l'eau, de la quantité de jus et de la teneur en marc des betteraves. — *Eau et substance sèche.* — Pour déterminer la quantité totale de l'eau contenue dans les betteraves, on coupe dans le milieu de celles-ci quelques morceaux (environ 50 grammes), que l'on pèse exactement et que l'on divise ensuite en disques minces, on dessèche ceux-ci jusqu'à poids constant sur capsule plate, en élevant d'abord doucement la température à 80° et chauffant ensuite à 100-110°. On ne doit employer cette dernière température que lorsque les disques sont presque complètement secs; pendant cette opération ils doivent conserver leur couleur blanche. La perte de poids représente la teneur en eau de la betterave, le résidu est la substance sèche (pulpe + résidu du jus).

Jus et marc. — La quantité du jus et celle du marc sont généralement déterminées en même temps par voie indirecte à l'aide de la formule

$$x = \frac{100(100 - a)}{(100 - b)}$$

indiquée par *Grouven* et *Stammer*. Dans cette formule, x est

la teneur en jus de la betterave, a la teneur en substance sèche de la betterave entière, b la teneur en substance sèche du jus de la betterave. (Pour la détermination de la teneur en substance sèche du jus de betteraves voyez plus loin; comme la dessiccation du jus de betterave riche en sucre offre des difficultés et n'est jamais complet, *Fleischer* et *K. Müller* ont proposé de déterminer la teneur

en substance sèche du jus non pas directement, mais de la calculer avec la quantité et la teneur en substance sèche de la matière dont le jus a été extrait par expression et du résidu de cette expression.)

La *détermination du marc* peut aussi être effectuée directement. Dans ce but, on épuise complètement avec de l'eau un morceau de betterave pesé et réduit en pulpe et on pèse le résidu desséché à 100-110°. La différence entre la valeur trouvée et 100 donne la teneur en jus de la betterave ou plus exactement la teneur en éléments solubles dans l'eau. Cette méthode, due à *H. Schultze* et *E. Schulze*, donne des résultats satisfaisants.

On pèse rapidement la pulpe (environ 20 grammes), qui doit être aussi fine que possible et complètement dépourvue de gros morceaux, on l'introduit sans perte dans un gobelet de verre, on verse par dessus une grande quantité d'eau (environ 200 C. C.) et on laisse le tout en contact pendant 20 à 30 minutes. Au bout de ce temps, on aspire le liquide formé à l'aide d'un filtre en coton-poudre ou en feutre. Lorsque le résidu est sec, on ajoute de nouvelle eau; on laisse macérer jusqu'à ce que l'eau ne dissolve plus rien, et ensuite on emploie de l'eau distillée bouillante. Cela fait, on porte sur un filtre pesé le résidu complètement incolore, on le dessèche et on le pèse. (Un filtre en feutre consiste en un tube élargi inférieurement (1 cent. 1/2) et fermé en ce point avec un bouchon en feutre fin; on le met en communication avec un récipient, qui communique à son tour avec un aspirateur de *Bunsen*.)

Le marc lavé et desséché doit être complètement incolore. Le papier ne doit pas présenter de stries colorées ou visqueuses; s'il n'en est pas ainsi, le résidu doit être de nouveau épuisé par l'eau distillée bouillante. La dessiccation est terminée aussitôt qu'il ne se produit plus de diminution de poids. Avec le poids du résidu, qui représente la proportion de marc contenu dans la quantité de racine soumise à l'essai, on calcule la teneur centésimale de la betterave en marc. Fréquemment, on incinère le marc sec avec le filtre dans un creuset de platine et l'on retranche le poids du résidu incombustible, qui souvent se compose de grains de sable ou de sels inorganiques, déduction faite du poids de la cendre du filtre. (L'incinération doit être conseillée toutes les fois que la teneur en marc trouvée par dessiccation dépasse la quantité moyenne de 4 pour 100 et que l'on peut penser que des grains de sable, etc., peuvent être mélangés avec la pulpe.) La teneur des betteraves en marc est en moyenne de 4 pour 100; la proportion du jus s'élève par suite à environ 96 pour 100, nombre qui est très près de la réalité et qui pour cette raison est pris pour base dans les calculs pratiques.

La manière la plus simple pour extraire le jus consiste à réduire en pulpe les betteraves, entières ou coupées en morceaux, et à presser la pulpe obtenue. (Lorsqu'il s'agit d'une grande quantité de betteraves, on prend un quart de chacune d'elles, en pratiquant dans les racines deux sections longitudinales de la tête au pivot.) La réduction des racines en pulpe est faite à l'aide d'une râpe à main, ou mieux à l'aide des appareils construits spécialement pour l'essai des betteraves, tels que la sonde-râpe de *Possoz*, le foret-râpe de *Champonnois*, la râpe conique de *Pellet et Lomont* et la râpe-presse de *Viollette*.

[La sonde-râpe de *Possoz* (fig. 179) se compose d'une mèche conique en bronze garnie de dents, à laquelle on imprime un mouvement alternatif de rotation à

droite et à gauche en promenant un écrou le long de sa tige filetée. On approche la partie moyenne de la betterave de l'extrémité de la mèche, dont les dents

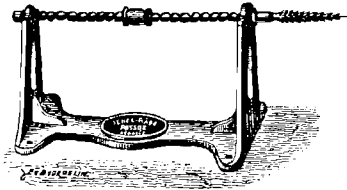


Fig. 179. Sonde-râpe de Possoz.

déchirent quelques centimètres cubes de racine en forme de pulpe, que l'on reçoit dans un vase. On pratique ainsi dans la même betterave une douzaine de trous, puis on prend une autre racine et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on ait assez de pulpe pour fournir une quantité de jus suffisante. Avec le *foret-râpe de Champonnois* (fig. 180) on procède de la même manière en perçant obliquement les betteraves en plusieurs en-

droits. Dans la *râpe conique de Pellet et Lomont* (fig. 181) la betterave est prise de chaque côté par un couteau-guide et poussée à la main sur la râpe conique, qui fait une entaille pénétrant jusqu'au centre de la racine. L'appareil est disposé sur un bâti, qui porte également une presse à levier et tout ce qui est nécessaire pour obtenir le jus. La *râpe-pressé de Viollette* se compose d'un tambour en bronze dont la périphérie est garnie de lames de scie, contre lesquelles on presse les tranches de betteraves au moyen d'un poussoir s'engageant dans

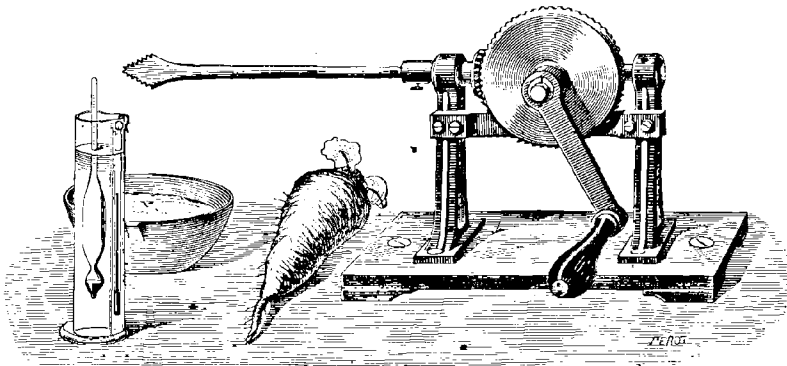


Fig. 180. Foret-râpe de Champonnois.

un petit tube placé au-dessus. La pulpe tombe dans une petite cuve en fer à paroi filtrante, dans laquelle s'engage un piston que pousse un excentrique mis en mouvement par la manivelle de la râpe.]

La pulpe obtenue doit être fine et exempte de gros morceaux et de semelles. On la mélange bien, puis on l'enveloppe dans un tissu de laine et on la soumet à l'action d'une presse à vis ou à levier ou de la *presse sterhydraulique de Thomasset*, qui permet d'exercer une pression beaucoup plus considérable et par suite d'opérer à peu près dans les conditions de la pratique; on peut aussi se servir dans le même but de la *presse de Jani-Edderitz*, qui est en même temps une presse à levier et une presse hydraulique, et dans laquelle un manomètre permet de se rendre compte de la pression à laquelle on opère. Plus la pulpe est fine et plus la pression est énergique, plus est grand le rendement en jus. Comme le jus qui

s'écoule en premier lieu diffère de celui qui sort ultérieurement, il est nécessaire, une fois la pression effectuée, de bien mélanger le jus obtenu. On débarasse ensuite ce dernier de la pulpe qu'il a pu entraîner en le versant sur un filtre en toile de lin ou de laiton placé sur un entonnoir en verre.

Maintenant on détermine la température du jus et, si c'est nécessaire, on ramène celle-ci à 15° en refroidissant ou en chauffant le jus. On détermine ensuite le *poids spécifique* à l'aide d'une des méthodes décrites précédemment ou en y plongeant simplement un aréomètre (aréomètre de *Baumé*, densimètre ou saccharomètre de *Balling* ou *Brix*; voyez page 674), et on dose le *sucré* par le saccharimètre. Relativement à toutes ces opérations, voyez plus loin :



Fig. 181. Râpe conique de Pellet et Lomont.

Fabrication, extraction du jus. La proportion de sucre trouvée dans 100 parties de jus est rapportée à 100 parties de betteraves, en admettant que celles-ci contiennent 96 pour 100 de jus; si par exemple on a trouvé dans le jus 15 pour 100 de sucre, la betterave essayée ne renferme en réalité que 12,48 pour 100 de sucre ($100 : 15 = 96 : x$).

[Les *substances sèches* du jus, c'est-à-dire les matières qu'il tient en dissolution et qui restent après évaporation à siccité, sont formées par le sucre et une certaine quantité de matières non sucrées, que l'on désigne sous le nom collectif de *non sucre* et dont il importe également de connaître la quantité pour que l'on puisse se rendre compte de la valeur des betteraves, car ce sont ces matières qui rendent difficiles la cristallisation du sucre et en font perdre une proportion plus ou moins grande. Pour trouver le non sucre, on retranche la teneur en sucre de

la quantité des substances sèches, et plus la différence obtenue est petite, plus est grande la pureté du jus, ou ce qui est la même chose, moins celui-ci renferme de non sucre. Mais la notion de la quantité du sucre et de celle du non sucre n'est pas encore suffisante, c'est le rapport du sucre au poids total des substances sèches qu'il renferme qu'il est surtout important de connaître. En effet, supposons deux jus, dont l'un renferme 14 et l'autre 12 pour 100 de substances sèches, et dont le premier offre une teneur de 11 et le second de 9 pour 100 de sucre. La différence pour chaque jus est alors de 3 pour 100, c'est-à-dire qu'ils renferment tous les deux 3 pour 100 de non sucre. D'après cela, il semble que le degré de pureté devrait être le même pour les deux liquides, mais il n'en est pas ainsi, parce que ces 3 pour 100 se trouvent dans le premier avec 11 et dans le second avec 9 pour 100 de sucre. Si au contraire on fait le calcul pour 100 parties de substances sèches, c'est-à-dire si on établit le rapport du sucre au poids total de ces substances, on trouve que le sucre forme dans le premier jus 78,5 et dans le second 75,0 pour 100. Les chiffres ainsi obtenus rendent les comparaisons beaucoup plus faciles et plus sûres; ils constituent ce qu'on appelle le *quotient de pureté* ou *rapport saccharimétrique*. Le quotient de pureté du jus varie en général de 90 à 66; il est le plus souvent de 83 à 75. Les betteraves, qui fournissent un jus avec un coefficient au-dessous de 75 ne sont plus, en général, propres à la fabrication. Lorsque la proportion des substances sèches a été trouvée directement par dessiccation du jus, le quotient de pureté est *réel*; mais si ces substances ont été déterminées à l'aide du saccharomètre (ou de l'aréomètre de Baumé ou du densimètre)¹, qui est construit pour des solutions de sucre pur, la teneur en substance sèche ainsi obtenue n'est qu'apparente et le quotient calculé avec cette donnée est pour cette raison désigné sous le nom de *quotient apparent*. L'évaporation du jus à siccité étant une opération longue et délicate, on se contente dans la pratique des indications fournies par les aréomètres et l'on se borne par suite à la détermination du coefficient de pureté apparent.

Ni la teneur en sucre, ni le quotient de pureté seuls ne peuvent suffire pour apprécier la qualité du jus ou des betteraves, qualité qui dépend à la fois de ces deux données. Mais on peut en s'en servant trouver un nombre absolu représentant la *valeur proportionnelle* du jus; en effet, cette valeur est en proportion directe et composée de ces deux données, elle sera donc représentée par leur produit, qu'on peut, pour plus de simplicité, diviser par 100.

Un exemple fera comprendre facilement les indications qui précèdent. Un jus marque 14,5 au saccharomètre et contient par suite 14,50 pour 100 de substances sèches; sa teneur en sucre est de 12,25 pour 100; le non sucre est égal à 14,50 — 12,25 = 2,25 pour 100. Ce jus est donc composé comme il suit :

Substances sèches	}	Sucre.	12,25 pour 100.
= 14,50 pour 100	}	Non sucre	2,25 »
	}	Eau (100 — 14,50). . .	85,50 »

¹ [Si, comme cela se fait habituellement en France, on détermine la teneur du jus en substances sèches à l'aide de l'aréomètre de Baumé ou du densimètre, on cherche dans les tables données précédemment (pages 675, 677 et 679) à quel degré saccharométrique correspond le degré Baumé ou la densité trouvés.]

Son coefficient de pureté apparent est :

$$\frac{12,25 \times 100}{14,50} = 84,48$$

et sa valeur proportionnelle :

$$\frac{84,48 \times 12,25}{100} = 10,55.$$

Relativement au non sucre, au quotient cendres, etc., voyez plus loin : Fabrication, extraction du jus.

Dosage du sucre dans les betteraves sans extraction du jus.

1. **Procédé de Scheibler.** — Ce procédé consiste à déplacer le sucre des racines au moyen de l'alcool dans l'appareil représenté par les figures 182, 183 et 184. Cet appareil se compose d'un extracteur AB, auquel sont adaptés, à l'aide de bouchons fermant bien, inférieurement un ballon jaugé et supérieurement un réfrigérant (D). L'extracteur lui-même est formé de deux tubes de verre A et B, pénétrant l'un dans l'autre, de façon que A ferme hermétiquement l'orifice supérieur de B. Le tube intérieur (A) se termine en une pointe coupée obliquement et il est bouché en *a* à l'aide d'un tampon peu serré d'amiante, de coton ou de laine de verre; ce tube sert à recevoir la pulpe de betterave qu'il s'agit d'épuiser. Le tube A est muni supérieurement, au-dessous de la partie qui s'adapte dans l'orifice de B, de deux ou plusieurs petites ouvertures latérales *oo* de 5 à 6 mm. de diamètre, par lesquelles pénètrent les vapeurs alcooliques; ce tube est rempli avec la pulpe de betterave jusque dans le voisinage des ouvertures *oo*. Pour faire une expérience, on place un entonnoir sur le tube A fermé en *a* avec un tampon d'amiante et préalablement taré, on verse la pulpe dans l'entonnoir et l'on fait tomber celle-ci dans le tube en la poussant à l'aide d'une baguette de verre. On ne remplit le tube que jusqu'en *oo* et on le pèse de nouveau avec la pulpe, afin de connaître la quantité de matière employée. On monte l'appareil, après avoir rempli le petit ballon I avec de l'alcool (l'alcool peut aussi être introduit à l'aide d'une pipette par le tube intérieur du réfrigérant, d'où il s'écoule peu à peu en I, après avoir imprégné la pulpe contenue en A). L'alcool renfermé en I est ensuite porté à l'ébullition par chauffage à l'aide du bain de sable ou du bain-marie C, et en même temps on fait arriver un courant d'eau froide dans le réfrigérant. De I les vapeurs s'élèvent entre A et B, en échauffant la substance à la température d'ébullition de l'alcool, et par les orifices *oo* elles pénètrent dans le réfrigérant D, où elles se condensent; l'alcool retourne maintenant en A sur la pulpe, épuise celle-ci et retombe en I en traversant le tampon d'amiante *a*. Une ébullition de trois quarts d'heure est suffisante pour l'épuisement complet de la pulpe. L'épuisement terminé, on éteint la flamme et l'on abandonne l'appareil à lui-même, jusqu'à ce que tout le liquide qui se trouve encore en A se soit écoulé dans le ballon I. On refroidit ensuite le contenu de ce dernier à la température normale, en le plongeant dans de l'eau froide, on ajoute de l'acétate basique de plomb (ou un autre clarifiant) et on remplit avec de l'eau jusqu'au trait de jauge (100 C. C.), on filtre le liquide et on observe au saccharimètre. *Scheibler* recommande de prendre 20 à 25 gr. de pulpe de betterave et 25 C. C. d'alcool à 90 ou 94 pour 100, de façon qu'une fois l'épuisement terminé et après le remplissage du ballon avec de l'eau jusqu'au trait de jauge (100 C. C.) le sucre qui se trouve en I soit dissous dans un alcool étendu à 50 ou 40 pour 100. Si l'on prend le poids normal indiqué pour le même but (16,35 ou 16,20 gr. suivant le saccharimètre employé; voy. page 697), le degré lu sur le saccharimètre donne directement la teneur centésimale en sucre de la betterave; mais si on prend un poids autre que 16,35 ou 16,20 gr., on trouve la teneur en sucre par calcul à l'aide de la formule $x = \frac{16,35 \text{ (ou } 16,20) \times S}{P}$ (S = le degré saccharimétrique, P le poids de la pulpe). (Il vaut mieux effectuer le calcul parce qu'il est difficile de peser exactement une prise d'essai normale de pulpe, qui correspond à l'échantillon moyen réel, parce que la pulpe laisse écouler facilement du jus et devient ainsi plus pauvre en sucre.)

Le marc brut de betteraves imprégné d'alcool qui reste dans le tube A après l'épuisement peut

être desséché dans le tube en faisant passer dans ce dernier un courant d'air sec, et ensuite pesé. *Scheibler* a trouvé pour des betteraves normales 4 à 4,5 pour 100 de marc brut. Mais les résultats auxquels il est arrivé pour la quantité du jus diffèrent beaucoup des proportions admises jusqu'ici. *Scheibler* détermine également la quantité de jus de betteraves par voie indirecte d'après la formule $100 \frac{z}{Z} = S$. Pour cela il est nécessaire de soumettre la pulpe à une

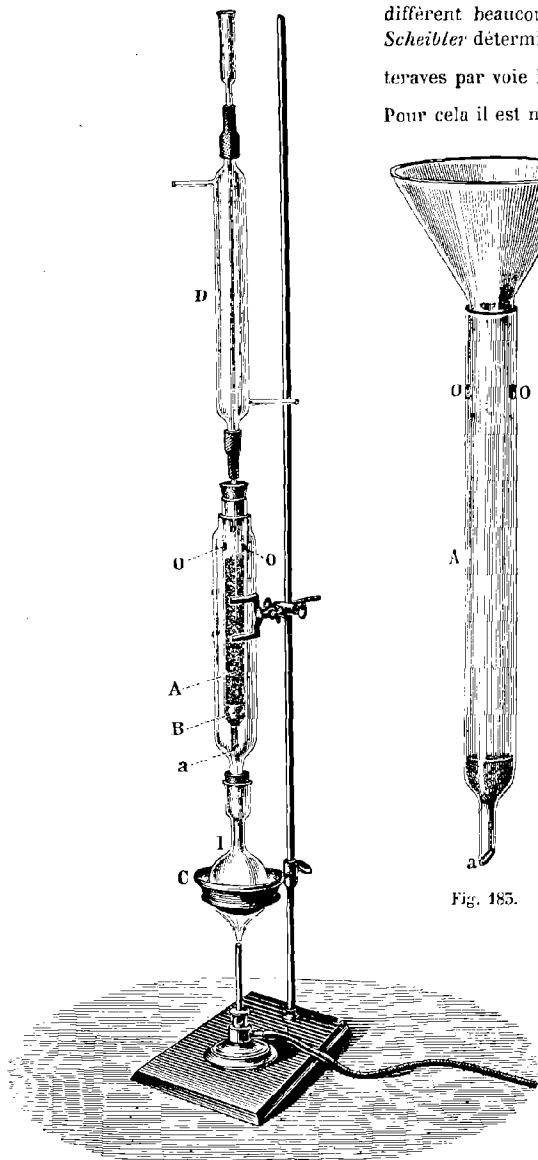


Fig. 182. Appareil de Scheibler pour le dosage du sucre dans les betteraves.

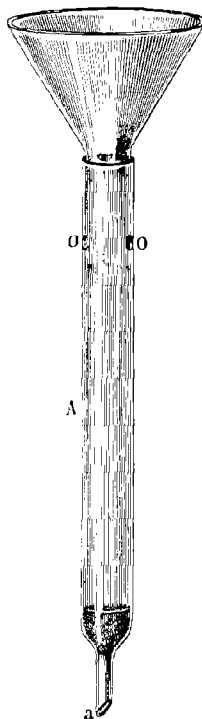


Fig. 185.

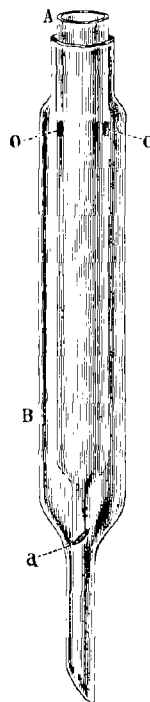


Fig. 184.

pression énergique et d'observer le jus au saccharimètre, comme à l'ordinaire. Dans la formule, *S* indique la quantité pour 100 de jus, *z* la teneur en sucre trouvée par épuisement de la pulpe à l'aide de l'alcool, *Z* la teneur en sucre déterminée par observation saccharimétrique du jus. *Scheibler*, en se servant de la formule précédente, n'a trouvé dans les betteraves qu'environ 90 pour 100 de

jus, et pour cette raison il pense que le marc ne doit pas être considéré comme un anhydride, mais comme un hydrate; l'eau d'hydratation du marc ne serait qu'à demi combinée et faiblement, comme l'eau de cristallisation des sels; le nom d'eau colloïde conviendrait par suite par-

faite pour cette eau d'hydratation du marc de betteraves. Suivant *Scheibler*, la composition

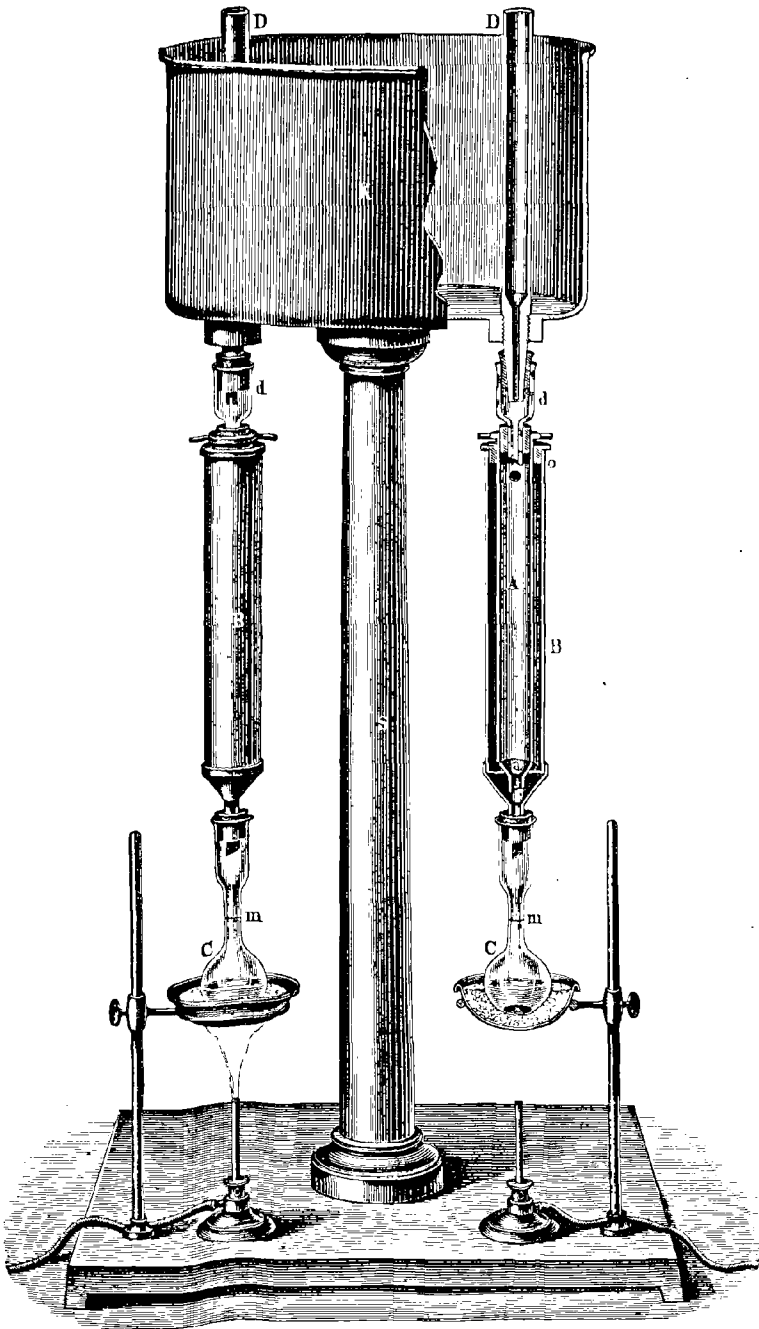


Fig. 185. Appareil de Scheibler modifié.

moyenne des betteraves est la suivante ; marc brut 4,7 pour 100, eau combinée, sans sucre (eau colloïde) 5,0 pour 100 et eau sucrée (jus) 90,5 pour 100.

De ce qui précède, il résulte que le procédé de *Scheibler*, tout en permettant de déterminer directement la teneur en sucre des betteraves, ne donne aucune indication sur la qualité du jus et par suite sur celle de la betterave elle-même ; c'est pourquoi, lorsque la qualité doit aussi être prise en considération, il faut essayer le jus d'après la méthode décrite précédemment et déterminer son degré de pureté.

Tout récemment *Scheibler*¹ a perfectionné son appareil en remplaçant les tubes en verre A, B et D par des tubes en métal. Le tube à extraction A (fig. 185) s'adapte supérieurement dans le tube extérieur B de façon à le boucher hermétiquement et il y est fixé par une fermeture à baïonnette. Les surfaces des tubes qui peuvent subir le contact des vapeurs du dissolvant sont étamées avec soin (ou argentées). Au dessus de la pointe inférieure du tube intérieur A se trouve un petit panier métallique *a*, sur lequel on peut placer une substance filtrante. La pointe du tube A est fixée à demeure sur le tube, ou bien elle y est adaptée à l'aide d'une fermeture à baïonnette, de façon à ce qu'on puisse la vider plus facilement et manier le tube lui-même avec plus de facilité.

Les tubes réfrigérants D, également étamés intérieurement, sont vissés solidement et soudés dans le fond de la caisse à eau K, de manière que la pointe inférieure du tube D dépasse le fond de la caisse K. Cette pointe communique avec le tube à extraction A par l'intermédiaire du tube de verre *d*, sur lequel elle est fixée au moyen d'un bouchon en caoutchouc ou en liège. Ce tube *d* permet de constater si l'alcool condensé dans le réfrigérant D retombe ou ne retombe pas en A sur la pulpe à épuiser. La caisse à eau K repose sur la colonne S, qui est fixée solidement sur une tablette. Celle-ci est munie de chaque côté des supports nécessaires pour les bains de sable (ou les bains métalliques) servant à chauffer les petits ballons C. Ces supports empêchent en même temps le tube AB de se séparer des réfrigérants D. La caisse à eau a une capacité telle que le liquide qu'elle renferme suffit pour la condensation des vapeurs de plusieurs expériences. L'appareil représenté par la figure est disposé pour que l'on puisse effectuer deux expériences en même temps : il peut aussi être établi de façon qu'on puisse en faire un plus grand nombre.

[2. **Procédé de Stammer**². — La betterave préalablement réduite en petits morceaux (en lamelles ou en râpures) est soumise à l'action d'un moulin d'une construction spéciale³, qui transforme la matière en une pulpe impalpable, d'une consistance rappelant celle de la crème. Cette *crème de betterave*, mélangée avec un liquide, donne instantanément une bouillie absolument homogène, et une fois le mélange fait, ni le chauffage, ni la durée de la digestion, n'exercent plus aucune influence sur sa composition, c'est-à-dire que sa teneur saccharine est parfaitement uniforme. On pèse 50 gr. de crème de betterave dans une capsule tarée en maillechort ou en verre et on la mélange avec de l'alcool à 92° dans un ballon avec bouchon de verre et jaugé à 307 ou 310 CC. (suivant que l'instrument employé pour l'essai polarimétrique est à prise normale de 16,35 ou de 16,20 gr.). Pour introduire la substance dans le ballon, on se sert d'un entonnoir à tube large et d'un filet d'alcool à 92°, qui chasse la matière de la capsule dans l'entonnoir de façon à produire un mélange intime et le dégagement de l'air sans mousse sensible. Lorsque la crème est entièrement coulée dans le ballon, on agite, puis on rince les capsules et l'entonnoir avec de l'alcool, on ajoute 4 C.C. d'acétate de plomb basique et après plusieurs agitations on remplit exactement le ballon jusqu'au trait de jauge. Le mélange intime se fait immédiatement ; on filtre dans une éprouvette avec bouchon de verre, en se servant d'un entonnoir à

¹ Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie, t. III, p. 242.

² La sucrerie indigène et coloniale, t. XXII, p. 57, 1885.

³ On peut se procurer cet appareil chez O. Puvrez, à Lenze (Hainant. — Belgique).

couvercle pour empêcher toute évaporation, et lorsque la majeure partie, ou seulement 100 C.C., a été filtrée, on bouche l'éprouvette pour bien agiter et on polarise en se servant de tubes de 200 mm. pour les dosages ordinaires et de 500 mm. pour les dosages de précision. Les degrés observés (divisés par 2,5 si l'observation est faite dans un tube de 500 mm.), donnent directement la teneur saccharine centésimale en poids de la betterave. Il est indispensable que le liquide soumis à l'observation soit absolument limpide, que sa densité soit tout à fait uniforme et qu'il offre une égalité absolue de température ; pour réaliser cette dernière condition, *Stammer* recommande de laisser simplement reposer le tube rempli de la solution alcoolique sur la table pendant 5 à 10 minutes.

Cette méthode de dosage du sucre dans les betteraves donne des résultats beaucoup plus exacts que celle de *Scheibler*, d'ailleurs peu employée et beaucoup plus compliquée ; elle est également de beaucoup supérieure à la méthode par le jus, car il est tout à fait impossible de soumettre le jus total au dosage. En outre, elle est suffisamment rapide pour les essais en fabrique, comme pour les essais agronomiques et pour les dosages en vue de l'achat à la densité.

L'addition de l'acétate de plomb au liquide alcoolique s'oppose à ce que l'on puisse employer ce dernier pour déterminer la qualité de la betterave, c'est-à-dire le quotient de pureté réel ou apparent. Si l'on veut s'en servir à cet effet, on procède comme il suit : on remplit le ballon avec de l'alcool à 92° jusqu'au trait de jauge, on filtre rapidement à travers un tamis et l'on prend 100 C.C. du liquide filtré pour y ajouter 1 C.C. d'une solution alcoolique de sous-acétate de plomb contenant 6 à 10 gouttes du réactif. Après avoir agité le mélange dans une éprouvette bouchée à l'émeri, on filtre avec un entonnoir couvert et on polarise ; les degrés lus sont augmentés de 0,01. On emploie ensuite le liquide filtré non mélangé d'acétate de plomb pour la détermination de la densité au moyen d'un densimètre construit par *Stammer* spécialement pour cet usage (alcoo-saccharomètre), ou bien on en évapore un certain volume pour trouver la teneur (réelle) en matière dissoute ; on a ainsi les éléments nécessaires pour le calcul du quotient de pureté apparent ou réel ; voy. p. 706.]

[3. **Procédé par inversion.** — Le dosage du sucre des betteraves sans extraction préalable du jus peut aussi être effectué par inversion. A l'aide d'une petite sonde en acier à bords coupants, on détache un cylindre de matière prise du côté du collet sensiblement au quart de la longueur de la betterave, comptée entre le collet et la partie où la racine se rétrécit rapidement vers son autre extrémité. On peut prendre l'échantillon soit perpendiculairement, soit obliquement à l'axe de la betterave, pourvu que la sonde rencontre cet axe au quart de la longueur. Des expériences nombreuses ont montré que la richesse de cet échantillon représente très sensiblement la teneur moyenne de la betterave ; de sorte qu'en multipliant la quantité de sucre pour 100 trouvée dans cette tranche par le poids de la betterave dépouillée de son collet et de ses radicules on aura la proportion de sucre réellement contenue dans la racine (*Viollette*).

On enlève l'épiderme de l'échantillon prélevé comme il vient d'être dit, et on le coupe en lanières minces dans le sens de la longueur, qu'on découpe elles-mêmes en morceaux plus petits. On pèse ensuite exactement 10 gr. de ces mor-

ceaux sur un verre de montre et on les fait tomber dans un ballon jaugé de 100 C. C., puis on ajoute 10 C. C. d'acide sulfurique étendu (contenant 100 gr. d'acide par litre) et 40 à 45 C. C. d'eau distillée. On fait bouillir avec précaution pendant 15 à 20 minutes; au bout de ce temps, le sucre de canne est complètement transformé en sucre interverti. La liqueur est neutralisée avec de la soude et le ballon, refroidi rapidement à la température de 15° environ, est ensuite rempli jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée; le liquide est mélangé par retournement, puis filtré sur un filtre sec et recueilli dans un flacon également sec. Avec le liquide filtré on remplit jusqu'au zéro une burette divisée en dixièmes de C. C. et d'un autre côté on introduit dans un tube à essais de 20 à 22 m. m. de diamètre et long de 22 à 24 cm., 10 C. C. de liqueur de *Viollette* correspondant à 0,05 gr. de sucre de cannes (voy. p. 658) et quelques petits morceaux de pierre ponce lavée (afin d'éviter la projection lorsqu'on fera bouillir la liqueur) et l'on fait bouillir le contenu du tube, en le chauffant sur une lampe à alcool et l'inclinant légèrement.

Quand le liquide est en pleine ébullition, on retire le tube de la flamme; en le tenant verticalement, on y verse goutte à goutte le liquide sucré contenu dans la burette, puis on porte de nouveau à l'ébullition et on verse une nouvelle quantité de liquide sucré, en continuant ainsi jusqu'à précipitation complète du cuivre, c'est-à-dire jusqu'à ce que la liqueur ait pris une teinte jaune ambré, que l'on distingue très nettement en regardant le tube incliné audessus d'une feuille de papier blanc, dans sa section elliptique faite par la surface liquide; la partie du liquide un peu relevée sur les bords présente une nuance d'un beau jaune ambré; pour peu que ce terme soit dépassé, l'addition d'une nouvelle quantité du liquide sucré produit à la surface une zone d'un jaune de gomme gutte parfaitement transparent. La mousse qui se forme à la surface du liquide en ébullition présente les mêmes teintes que ce dernier: elle est d'abord bleuâtre, puis incolore, quand l'opération touche à sa fin, puis jaune et jaune brun, quand le terme de la précipitation est dépassé (*Viollette*).

La précipitation achevée, on lit sur la burette le nombre de C. C. employés et l'on calcule de la manière suivante la teneur en sucre de la betterave soumise à l'essai. La liqueur de *Viollette* est préparée de façon que 10 C. C. correspondent à 0,05 gr. de sucre de cannes; si l'on a employé, par exemple, 4,8 C. C. de la solution sucrée, ces 4,8 C. C. contiennent 0,05 gr. de sucre et 100 C. C. de la même solution = 10 gr. de betterave en renferment $\frac{0,05 \times 100}{4,8} = 1,0416$ gr.; la betterave essayée contient par suite $1,0416 \times 10 = 10,416$ pour 100 de sucre.

On peut à l'aide de la table suivante, dressée par *Viollette*, trouver immédiatement sans calcul la teneur centésimale en sucre des betteraves essayées (10 C. C. de liqueur de *Viollette* étant égaux à 0,05 gr. de sucre de cannes) :

NOMBRE DE C. C. de solution sucrée employée	SUCRE pour 100	NOMBRE DE C. C. de solution sucrée employée	SUCRE pour 100	NOMBRE DE C. C. de solution sucrée employée	SUCRE pour 100	NOMBRE DE C. C. de solution sucrée employée	SUCRE pour 100
2,5	20,00	5,8	8,62	9,1	5,49	12,4	4,03
2,6	19,25	5,9	8,47	9,2	5,43	12,5	4,00
2,7	18,52	6,0	8,35	9,3	5,38	12,6	3,97
2,8	17,80	6,1	8,20	9,4	5,32	12,7	3,94
2,9	17,24	6,2	8,06	9,5	5,26	12,8	3,91
3,0	16,67	6,3	7,94	9,6	5,21	12,9	3,88
3,1	16,15	6,4	7,81	9,7	5,15	13,0	3,85
3,2	15,62	6,5	7,69	9,8	5,10	13,1	3,82
3,3	15,15	6,6	7,57	9,9	5,05	13,2	3,79
3,4	14,71	6,7	7,46	10,0	5,00	13,3	3,76
3,5	14,29	6,8	7,35	10,1	4,95	13,4	3,73
3,6	13,89	6,9	7,25	10,2	4,90	13,5	3,70
3,7	13,51	7,0	7,14	10,3	4,85	13,6	3,68
3,8	13,16	7,1	7,04	10,4	4,81	13,7	3,65
3,9	12,82	7,2	6,94	10,5	4,76	13,8	3,62
4,0	12,50	7,3	6,85	10,6	4,72	13,9	3,60
4,1	12,19	7,4	6,76	10,7	4,67	14,0	3,57
4,2	11,90	7,5	6,67	10,8	4,63	14,1	3,55
4,3	11,65	7,6	6,58	10,9	4,59	14,2	3,52
4,4	11,53	7,7	6,49	11,0	4,54	14,3	3,50
4,5	11,41	7,8	6,41	11,1	4,50	14,4	3,47
4,6	10,87	7,9	6,33	11,2	4,46	14,5	3,45
4,7	10,64	8,0	6,25	11,3	4,42	14,6	3,42
4,8	10,42	8,1	6,17	11,4	4,39	14,7	3,40
4,9	10,20	8,2	6,10	11,5	4,35	14,8	3,38
5,0	10,00	8,3	6,02	11,6	4,31	14,9	3,35
5,1	9,80	8,4	5,95	11,7	4,27	15,0	3,33
5,2	9,61	8,5	5,88	11,8	4,24	15,1	3,31
5,3	9,45	8,6	5,81	11,9	4,20	15,2	3,29
5,4	9,26	8,7	5,75	12,0	4,17	15,3	3,27
5,5	9,09	8,8	5,68	12,1	4,15	15,4	3,25
5,6	8,95	8,9	5,62	12,2	4,10	15,5	3,22
5,7	8,77	9,0	5,55	12,3	4,06	«	«

Le résultat du dosage du sucre par inversion sans extraction du jus, tel qu'il vient d'être décrit, n'est pas absolument exact, parce qu'on a négligé le volume de la partie insoluble du tissu de 10 gr. de betterave. Pour cette quantité, la partie insoluble occupe un volume moindre de 0,1 C. C.; il en résulte que le volume de liquide sur lequel on a opéré est en réalité de 99,9 C. C., au lieu de 100; par suite la quantité de sucre trouvée est les $\frac{1000}{999}$ de ce qu'elle devrait

être ; il faudrait donc pour être tout à fait exact retrancher $\frac{1}{999}$ ou environ 0,001 du poids de sucre obtenu, ou ajouter 0,1 C. G. de liquide au-dessus du trait de jauge du ballon. Ces corrections rentrant dans les limites des erreurs expérimentales et des erreurs de graduation des vases, il est inutile d'en tenir compte (*Viollette*).

La méthode par inversion sans extraction du jus de la betterave est surtout employée, à cause de sa simplicité et de sa rapidité d'exécution, lorsqu'on a à essayer chaque jour un nombre considérable de racines, comme cela est nécessaire pour le choix des sujets destinés à la production des graines. *Olivier Lecq*¹ a rendu le procédé plus rapide encore en donnant aux différents ustensiles nécessaires pour l'analyse une disposition telle que l'opérateur n'ait aucun déplacement et, par suite, aucune perte de temps à subir.

Les fragments de betterave, prélevés à l'aide d'une sonde particulière, qui ne fait éprouver à la racine aucun dommage sérieux, sont pesés rapidement, puis introduits dans de petits matras jaugés avec de l'eau distillée et de l'acide sulfurique étendu ; les matras, numérotés avec soin, sont ensuite portés sur un bain de sable. Celui-ci se compose de deux plateaux en tôle couverts de sable supportés par deux arbres verticaux, dont l'un est commandé directement par un mouvement d'horlogerie et dont l'autre reçoit du premier, au moyen d'une chaîne de Vaucanson, un mouvement de même vitesse. Au-dessous de chacun de ces plateaux, qui peuvent recevoir 50 matras à la fois, se trouve une rampe circulaire à gaz. On conduit le travail de façon que dans les matras de l'un des deux plateaux l'inversion soit achevée au moment même où l'on finit de garnir l'autre. L'appareil à analyser lui-même se compose de trois étoiles superposées à cinq branches chacune et montées sur un manchon à l'aide duquel on peut les faire tourner simultanément. Chaque branche de l'étoile inférieure est percée de cinq trous fermés par une toile métallique sur laquelle on appuie le fond de cinq tubes à essais, dont la partie supérieure traverse les trous correspondants de l'étoile moyenne ; enfin, chaque branche de l'étoile supérieure porte cinq burettes à robinet numérotées avec soin et placées immédiatement au-dessus de l'orifice des tubes. La manœuvre de l'appareil est très simple : on amène devant soi l'une des cinq séries de tubes et de burettes, dans chaque tube on verse 10 C. G. de liqueur de *Viollette*, puis on remplit jusqu'au zéro chaque burette avec la solution sucrée intervertie contenue dans les matras portant les mêmes numéros que les burettes et l'on fait écouler dans les tubes correspondants une certaine quantité du liquide sucré. Cela fait, on tourne toutes les séries d'appareils de façon à amener les tubes au-dessus d'une petite rampe à gaz à cinq becs ; le liquide contenu dans les tubes ne tarde pas à entrer en ébullition, et une partie du protoxyde de cuivre se précipite. Pendant ce temps, la série suivante a été préparée de la même manière, puis conduite comme la première au-dessus des becs de gaz, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'ayant fait couler dans les différents tubes de nouvelles quantités de la solution sucrée on soit arrivé à la décoloration complète de la solution de cuivre.

La sonde à l'aide de laquelle on prélève la prise d'essai se compose d'un cylindre vertical, muni intérieurement et immédiatement au-dessus de son bord inférieur de quatre couteaux disposés en croix sur deux plans ; au-dessus des couteaux se trouve une échancrure de huit centimètres environ de longueur. A l'aide d'une tige verticale fixée à la partie supérieure du cylindre et qu'on manœuvre au moyen d'un levier articulé sur une potence, on enfonce la sonde dans le corps de la betterave pour la retirer aussitôt ; on prélève ainsi un fragment de racine divisé d'un seul coup en neuf morceaux et qu'à l'aide d'un couteau à poignée on enlève pour le porter immédiatement sur la balance.

Le dosage du sucre par inversion à l'aide de la liqueur de *Fehling* ou de *Viollette* peut également être effectué de la manière suivante. Dans un volume mesuré

¹ *Bulletin de la Société d'encouragement*, 3^e série, t. VII, p. 419, 1880.

de la solution sucrée intervertie on verse un volume de la solution alcaline de cuivre également mesuré, mais plus grand que celui qui est nécessaire pour la décomposition complète de tout le sucre; on fait bouillir, puis, à l'aide d'une solution titrée du protochlorure d'étain (voy. p. 287), on dose le cuivre précipité, soit directement, soit par différence, c'est-à-dire en déterminant celui qui reste dans la liqueur et retranchant ensuite la quantité trouvée de celle qui était contenue dans le volume de solution de cuivre ajouté à la solution sucrée; 1 gr. de cuivre équivaut à 0,5376 gr. de sucre de canne.]

[**Appendice. Essai des cannes à sucre.** — La teneur en sucre de la base, du milieu et du sommet de la canne, de même que celle des nœuds et des entre-nœuds, n'étant pas la même, il est nécessaire, afin d'avoir un échantillon moyen exact, de prendre dans les trois parties de la canne un entre-nœud entier avec l'un des nœuds; on divise ensuite ces fragments en tranches très minces, avec lesquelles on détermine successivement l'eau et la substance sèche, le jus et le marc, ainsi que le sucre en procédant comme il a été dit pour les betteraves. Si l'on veut doser le sucre dans le jus, on extrait ce dernier en soumettant 200 à 250 gr. des tranches de canne à une pression sensiblement égale à celle qui est employée dans l'usine pour l'extraction du jus, de façon à obtenir d'un même poids de canne la même quantité de jus; cela est nécessaire, parce que le jus qui s'écoule d'abord est, suivant *Icery*, beaucoup plus riche en sucre que celui qui s'écoule en dernier lieu (*Commerson et Laugier*). Le dosage du sucre par le polarimètre ou par inversion doit dans tous les cas être effectué aussi rapidement que possible, à cause de la grande altérabilité du jus de la canne. Celle-ci renfermant toujours une petite quantité de sucre incristallisable (glucose, sucre interverti), il sera convenable de déterminer aussi ce dernier (voy. p. 788).]

Matières premières accessoires.

Parmi les matières premières accessoires dont on se sert en grande quantité dans les sucreries, la chaux occupe le premier rang. Comme pendant la fabrication elle est ajoutée en grande proportion aux jus sous forme de chaux caustique (1 à 3 pour 100 du poids des betteraves), il est indispensable d'être exactement renseigné sur sa qualité, afin de ne pas introduire éventuellement dans les jus des substances qui pourraient nuire à l'extraction du sucre. La chaux est préparée dans les fabriques mêmes par calcination de la pierre calcaire dans des fours à chaux. L'acide carbonique qui se dégage est recueilli, épuré et employé pour la saturation des jus chaulés.

Pierre à chaux (*carbonate de chaux, carbonate de calcium*). — On la rencontre dans la nature mélangée avec différents autres corps et par suite avec une composition extrêmement variable; elle est d'autant plus pure qu'elle renferme une plus grande quantité de carbonate de calcium, et plus elle est pure, mieux elle convient pour la fabrication du sucre. Les calcaires renferment, outre le carbonate de calcium, des quantités variables de carbonate de magnésium, de sulfure de calcium, d'oxyde de fer, d'alcalis, d'argile, de sable, de substances organiques, etc. La présence d'une grande quantité de sulfate calcaire et d'alcalis étant très nuisible pour la fabrication, il ne faut pas employer des calcaires avec 0,5 pour 100 de sulfate de calcium et 0,3 à 0,5 pour 100 d'alcalis; les sub-

stances insolubles qui n'ont aucune action nuisible, mais qui augmentent inutilement le volume de la chaux calcinée, ne doivent pas être en proportion plus grande que 10 pour 100. En général, on se guide pour le choix de la pierre à chaux sur la proximité plus ou moins grande de la carrière et sur le prix de revient. L'essai comprend, par suite, en première ligne la détermination de la teneur en carbonate de calcium, en sulfate de calcium et en alcalis, et en seconde ligne celle de l'oxyde de fer et de l'alumine, du sable et de l'argile (résidu insoluble : silice et silicate d'aluminium).

1° *Dosage du carbonate de calcium.* — [Parmi les méthodes proposées pour le dosage du carbonate de calcium, les plus employées et les plus rapides reposent sur la détermination du poids ou du volume de l'acide carbonique contenu dans le calcaire. Mais lorsque celui-ci renferme du carbonate de magnésium, l'acide carbonique de ce dernier s'ajoute à celui du carbonate de calcium et donne lieu, naturellement, à une erreur; il faut dans ce cas précipiter la solution chlorhydrique du calcaire par l'oxalate d'ammonium et peser le précipité d'oxalate de calcium après calcination. Cependant, si la teneur en carbonate de magnésium de la pierre à chaux est très faible, les premières méthodes donnent des résultats suffisamment exacts pour la pratique. Un bon calcaire ne doit pas contenir moins de 90 à 91 pour 100 de carbonate de calcium. Quelle que soit la méthode suivie, on commence toujours par choisir dans le tas de pierres huit à dix morceaux, et naturellement ceux qui paraissent les plus différents. On broie ces morceaux dans un mortier en fer, jusqu'à ce que les plus gros fragments soient de la grosseur d'un pois. On passe alors le tout sur un tamis très fin et l'on emploie pour l'analyse la poudre ainsi obtenue.]

a. Dosage par précipitation avec l'oxalate d'ammonium. — Dans un gobelet de verre on humecte avec de l'eau 5 grammes de la poudre du calcaire à essayer, puis on verse par-dessus avec précaution environ 50 C. C. d'acide chlorhydrique pur; on couvre le vase avec une plaque de verre, afin d'éviter toute perte par projection. Si la masse écume fortement, on ajoute un peu d'éther. On fait ensuite bouillir la solution pendant quelques minutes, on étend avec de l'eau et l'on filtre pour séparer le résidu, qu'on lave bien à l'eau bouillante. Avec de l'eau on étend le liquide filtré à environ 500 C. C., dans un gobelet de verre on chauffe à l'ébullition 100 C. C. de ce liquide et l'on ajoute de l'hydroxyde d'ammonium jusqu'à réaction faiblement alcaline, afin de séparer le fer et l'aluminium. On filtre le liquide bouillant, on lave le précipité resté sur le filtre, on acidifie faiblement le liquide filtré avec de l'acide acétique et l'on précipite la chaux à l'ébullition avec une solution d'oxalate d'ammonium. On filtre pour séparer le précipité d'oxalate de calcium, on lave ce dernier, on le dessèche, on le calcine faiblement dans un creuset en platine et on pèse le résidu (carbonate de calcium)⁴.

[b. Dosage par détermination du poids de l'acide carbonique. — On se sert de l'appareil de *H. Rose* (fig. 186). Cet appareil se compose d'un petit ballon *a*, dont le bouchon, percé de deux trous, porte le tube *c* rempli de chlorure de calcium, et un autre petit tube *b* contenant de l'acide chlorhydrique. Dans le ballon on introduit la poudre du calcaire exactement pesée (2 à 3 grammes), puis on ajoute

⁴ Voyez FAËSÉNUS, *Analyse quantitative*, 4^e édit. française, p. 199.

10 à 15 C. C. d'eau distillée, et après s'être assuré que les bouchons ferment bien et avoir essuyé l'appareil avec soin, on pèse exactement ce dernier en le suspendant à la balance au moyen de l'anneau en fil métallique fixé sur le tube *c*. Cela fait, on aspire par *d*, de façon à raréfier l'air en *a* et à y faire passer une petite quantité de l'acide de *b*. Le calcaire qui se trouve en *a* est alors décomposé; l'acide carbonique devenu libre pénètre dans le tube *c*, où est retenue par le chlorure de calcium l'humidité qu'il a pu entraîner, et il se dégage dans l'air par *d*. Lorsque le dégagement gazeux est près de s'arrêter, on fait arriver en *a* une nouvelle quantité d'acide, puis on agite le ballon, et on continue ainsi, jusqu'à ce que le calcaire soit complètement décomposé et que par suite il ne se dégage plus de gaz; on chauffe alors le ballon doucement à l'aide d'une lampe à alcool, afin d'expulser l'acide carbonique retenu par le liquide, et après refroidissement complet de l'appareil on y fait passer, en aspirant par *d*, un courant d'air, jusqu'à ce que celui-ci ait perdu sa saveur piquante acidule; enfin, on pèse de nouveau l'appareil. La différence de poids correspond à l'acide carbonique qui se trouvait dans la quantité de calcaire soumise à l'essai, et le poids de l'acide carbonique multiplié par 2,2727 donne la quantité du carbonate de calcium qui lui correspond.]

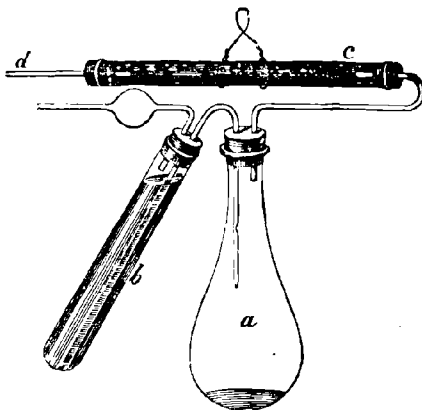


Fig. 186. Appareil pour le dosage de l'acide carbonique de la pierre à chaux.

e. Dosage par détermination du volume de l'acide carbonique. — Ce dosage peut être effectué rapidement et exactement à l'aide de l'appareil de *Scheibler* ou de celui de *Salleron*, qui seront décrits plus loin à propos de la détermination de l'acide carbonique dans le noir animal. On prend 0,3 à 0,5 gr. de la poudre de calcaire et l'on procède exactement comme il est dit pages 722 et 725. La graduation du tube mesureur de ces appareils ne comprenant que 25 degrés ($= 100$ C. C.), et la teneur en carbonate de calcium du calcaire étant toujours élevée, on ne doit prendre pour l'essai qu'une petite quantité de substance. Au volume de gaz lu il faut ajouter 0,2 ($= 0,8$ C. C.), représentant la quantité d'acide carbonique qui est retenue par l'acide chlorhydrique. *Scheibler* a dressé une table à l'aide de laquelle on trouve directement, en tenant compte de la température, la proportion de carbonate de calcium contenue dans la quantité de calcaire prise pour l'essai.

SUCRE DE BETTERAVES.

TABLE DE SCHEIBLER
Pour le calcul de la teneur en carbonate de calcium d'après le volume de l'acide carbonique.

VOLUMES lus augmentés de 0,8	TEMPÉRATURES (DEGRÉS CENTIGRADES)																	
	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280			
C. C.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.			
1	0,016845	0,016759	0,016691	0,016645	0,016595	0,016536	0,016476	0,016426	0,016374	0,016322	0,016269	0,016214	0,016162	0,016109	0,016055	0,015980	0,015794	0,015707
2	0,0535391	0,0535357	0,0535342	0,0535227	0,0535070	0,0534912	0,0534752	0,0534591	0,0534429	0,0534265	0,0534099	0,0533931	0,0533765	0,0533599	0,0533431	0,05331761	0,0531889	0,0531414
3	0,0505356	0,0505306	0,0505074	0,049840	0,048935	0,047858	0,0469129	0,0458887	0,0448643	0,0438397	0,0428148	0,0417896	0,0407641	0,0397385	0,0387128	0,0376871	0,0366614	0,0356356
4	0,0675381	0,067074	0,0667695	0,0664535	0,066140	0,065824	0,065505	0,065185	0,064868	0,0645529	0,064237	0,063922	0,0636062	0,0632902	0,0629741	0,062658	0,062342	0,062026
5	0,084227	0,083843	0,083456	0,083067	0,082675	0,082280	0,081884	0,081479	0,081072	0,080662	0,080247	0,079827	0,079402	0,078972	0,078536	0,078095	0,077649	0,077208
6	0,101072	0,100611	0,100147	0,099680	0,099210	0,098735	0,098257	0,097774	0,097286	0,096794	0,096296	0,095792	0,095282	0,094766	0,094245	0,093714	0,093178	0,092637
7	0,117917	0,117380	0,116838	0,116295	0,115743	0,115191	0,114635	0,114070	0,113501	0,112926	0,112345	0,111758	0,111163	0,110560	0,109950	0,109334	0,108713	0,108087
8	0,134762	0,134148	0,133530	0,132906	0,132280	0,131647	0,131010	0,130368	0,129715	0,129058	0,128394	0,127723	0,127043	0,126354	0,125657	0,124954	0,124246	0,123532
9	0,151608	0,150947	0,150281	0,149610	0,148935	0,148255	0,147569	0,146878	0,146182	0,145481	0,144775	0,144064	0,143348	0,142627	0,141901	0,141170	0,140434	0,139693
10	0,168453	0,167788	0,167112	0,166433	0,165750	0,165063	0,164372	0,163676	0,162975	0,162269	0,161558	0,160842	0,160121	0,159395	0,158664	0,157928	0,157187	0,156441
20	0,356906	0,355370	0,353824	0,352266	0,350700	0,349118	0,347524	0,345914	0,344288	0,342646	0,340986	0,339308	0,337618	0,335916	0,334201	0,332474	0,330735	0,328984

[*Exemple.* — 0,275 gr. de calcaire ont donné 14,3 degrés d'acide carbonique, lus à la température de 20°.

$$14,5 + 0,8 = 15,1 \text{ degrés.}$$

10,0 degrés	=	0,165762	gr. de carbonate de calcium.		
5,0	—	=	0,081881	—	—
0,1	—	=	0,001657	—	—
15,1 degrés	=	0,247280	gr. de carbonate de calcium.		

0,275 gr. contiennent par suite 0,24728 gr. de carbonate de calcium et 100 en contiendront :

$$\frac{0,24728 \times 100}{0,275} = 95,61 \text{ gr.}$$

Le calcaire essayé contient donc 95,61 pour 100 de carbonate de calcium.

Le volume du gaz acide carbonique dégagé par le carbonate de calcium du calcaire peut également être déterminé à l'aide de l'appareil construit par *Maumené* sous le nom de *gazhydromètre*¹.]

2° *Dosage de l'acide silicique et des silicates alumineux.* — Le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique obtenu en 1. a est lavé avec soin sur le filtre avec de l'eau bouillante, il est ensuite desséché, calciné et pesé. Après déduction de la cendre du filtre le résidu calciné représente les substances insolubles dans l'acide chlorhydrique (qui se composent généralement d'acide silicique et de silicate alumineux).

3° *Dosage du fer et de l'aluminium.* — Une partie de la solution chlorhydrique est traitée à l'ébullition par l'ammoniaque. Le précipité brun qui a pris naissance est porté sur un filtre lorsqu'il est encore chaud, et aussi rapidement que possible afin d'éviter la formation par l'acide carbonique de l'air de carbonate de calcium qui passerait dans le précipité, on lave, on dessèche, on calcine et on pèse; le poids trouvé, après déduction de celui de la cendre du filtre, représente les oxydes de fer et d'aluminium.

4° *Dosage du magnésium.* — Le magnésium ne peut être dosé que dans la portion de solution de laquelle le fer et l'aluminium ont déjà été précipités par l'hydroxyde d'ammonium, et le calcium par l'oxalate d'ammonium. Le liquide filtré contenant le magnésium, rendu alcalin par l'hydroxyde d'ammonium, est mélangé avec une solution de phosphate de sodium. On laisse déposer pendant longtemps le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, puis on le sépare par filtration et on le lave avec de l'eau contenant de l'hydroxyde d'ammonium (5 parties d'eau et une partie d'hydroxyde d'ammonium). Après dessiccation du filtre, on calcine le précipité et on pèse le pyrophosphate de magnésium ainsi formé. (En multipliant par le facteur 0,56056, on obtient la teneur en oxyde magnésium.)

5° *Dosage de l'acide sulfurique.* — Une partie aliquote de la solution primitive

¹ Voyez pour la description et la manœuvre de cet appareil: L. GAUTIER, *Manuel de la fabrication et du raffinage du sucre de betteraves*, p. 125, Paris 1880.

du calcaire dans l'acide chlorhydrique est précipitée à l'ébullition par une solution de chlorure de baryum et le précipité de sulfate de baryum est ensuite traité comme à l'ordinaire. La quantité trouvée, multipliée par le facteur 0,4206, donne l'acide sulfurique, et multipliée par 0,5857 le sulfate de calcium.

6° *Dosage des alcalis.* — Le dosage des alcalis peut être effectué dans la solution chlorhydrique du calcaire après élimination des substances étrangères, évaporation, dessiccation, etc., d'après le procédé d'analyse ordinaire, mais il est très compliqué et très long; c'est pourquoi on le fait plus rapidement et plus commodément avec la chaux cuite et par le calcul on rapporte le résultat au calcaire brut. On chauffe pendant longtemps au rouge blanc quelques morceaux de calcaire dans un feu de charbon de bois, après refroidissement on enlève à l'aide d'une brosse les particules de charbon adhérentes et l'on broie les morceaux de chaux. On épuise par l'eau distillée une quantité pesée de la poudre et l'on filtre; on mélange le liquide filtré avec du carbonate d'ammonium, afin de précipiter l'hydroxyde de calcium (on peut aussi se contenter d'y faire passer un courant d'acide carbonique), on évapore un peu et on filtre de nouveau. On évapore ensuite à siccité en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique, on dissout le résidu dans un peu d'eau et l'on ajoute quelques gouttes d'oxalate d'ammonium, afin d'éliminer les dernières traces de la chaux, on filtre, on évapore le liquide filtré dans un creuset en porcelaine taré et l'on pèse. On connaît ainsi la somme des chlorures alcalins (que l'on peut séparer, si c'est nécessaire, au moyen de chlorure de platine) et on la rapporte à la chaux non cuite. (Comme 56 parties d'oxyde de calcium correspondent à 100 parties de carbonate de calcium, il faut multiplier par 0,56 la teneur centésimale trouvée, afin de connaître la quantité des alcalis — sous forme de chlorures — contenus dans le calcaire essayé.)

7° *Détermination de la teneur en eau.* — Cette détermination est faite comme à l'ordinaire par dessiccation à 130°.

Chaux caustique. — On a besoin de grandes quantités de chaux caustique pour l'épuration des jus; l'oxyde de calcium qu'elle renferme étant seul utile, il est nécessaire de déterminer la quantité des éléments étrangers, notamment celle du sulfate de calcium et des alcalis. — Pour l'analyse, la chaux non éteinte doit être cassée en morceaux gros comme des pois.

1° *Dosage de l'oxyde de calcium.* — On se sert généralement de la méthode de *Scheibler*, qui repose sur la solubilité du sucrate de chaux (saccharate de calcium) dans l'eau; cette méthode est rapide et elle fournit des résultats suffisamment exacts pour la pratique. Dans une capsule on éteint 50 gr. de la chaux à essayer avec environ 150 C. C. d'eau de façon à former un lait. Après refroidissement, on pèse afin de connaître la quantité de l'eau ajoutée. De ce lait de chaux, rendu aussi homogène que possible par agitation avec une baguette de verre, on pèse dans une capsule une quantité déterminée (10 gr.), que l'on verse dans un ballon de 500 C. C. en lavant bien la capsule à l'aide de la fiole à jet. On ajoute ensuite 25 gr. de sucre raffiné en poudre, et une quantité d'eau suffisante pour remplir le ballon à moitié. On abandonne le tout pendant 24 heures, en agitant fréquemment, on remplit alors le ballon jusqu'à la marque avec de l'eau distillée, on mélange bien et l'on filtre dans un gobelet de verre sec. Le liquide filtré contient, sous forme de sucrate de chaux, la chaux caustique de la

quantité de lait pesée. Dans 100 C. C. de ce liquide on ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol, et l'on y détermine la chaux caustique par titrage avec de l'acide sulfurique normal (1 C. C. = 0,028 gr. de chaux); l'expérience est terminée, lorsque la couleur bleue du liquide passe au rouge, ce qui indique que la chaux est combinée avec l'acide sulfurique et que sa réaction alcaline sur le tournesol est détruite par un léger excès d'acide sulfurique.

[Exemple. — 50 gr. de chaux arrosés avec 150 gr. d'eau donnent 197 gr. de lait. Avec 10 gr. de ce dernier, correspondant à 2,538 gr. de chaux, on a préparé 500 C. C. de solution de sucrate de chaux, et 100 C. C. du liquide filtré, colorés en bleu avec de la teinture de tournesol, ont été titrés avec de l'acide sulfurique normal jusqu'à apparition de la couleur rouge; on a employé pour cela 16,3 C. C. d'acide normal. Par conséquent 100 C. C. du lait de chaux contiennent $16,3 \times 0,028 = 0,4564$ gr. de chaux, et 500 C. C. = 2,538 gr. de la chaux essayée en contiendront $0,4564 \times 5 = 2,2820$ gr.; si maintenant 2,538 gr. de la chaux essayée renferment 2,2820 gr. de chaux caustique, dans 100 gr. il y en aura :

$$\frac{2,282 \times 100}{2,538} = 90 \text{ gr.};$$

la chaux soumise à l'essai contient donc 90 pour 100 de chaux caustique].

2° *Dosage des autres substances qui se trouvent fréquemment dans la chaux : oxydes de fer, d'aluminium, de magnésium, sulfate de calcium.* — Ce dosage est effectué, après séparation de la silice, comme il a été déjà indiqué à propos du calcaire. Pour déterminer la teneur en acide silicique, on étend avec de l'eau, dans une capsule en porcelaine, une quantité pesée (20 gr.) du lait de chaux préparé comme il a été dit plus haut, on ajoute de l'acide chlorhydrique et l'on évapore à siccité. On fait ainsi passer l'acide silicique dissous à l'état insoluble. On humecte la masse sèche avec de l'acide chlorhydrique, on l'arrose avec de l'eau bouillante, on filtre et on lave; le résidu desséché, calciné et pesé représente la silice (SiO²).

Noir animal. — Le noir animal est employé en grande quantité pour la filtration des jus. — Suivant la matière première employée pour sa préparation, le noir animal neuf offre une composition quantitative qui varie dans les limites suivantes :

	Pour 100.	
Carbone	7,5	à 10,5
Carbonate de calcium	6,0	à 8,0
Sulfate de calcium.	0,15	à 0,25
Phosphate de calcium	75,0	à 80,0
Phosphate de magnésium.	0,8	à 1,4
Chlorures alcalins.	0,2	à 0,5
Silicates	0,5	à 0,8
Protoxyde de fer	0,2	à 0,5
Soufre et combinaisons azotées	0,5	à 1,4

A ces substances il faut encore ajouter une certaine quantité d'humidité, ainsi que de l'argile et d'autres matières provenant des os, lorsque ceux-ci ne sont pas propres. — Il serait trop long d'énumérer toutes les propriétés que doit présenter un bon noir animal, propre à la fabrication du sucre; nous renverrons donc

sur ce point aux Traités de la fabrication du sucre¹. Dans les essais relatifs à la détermination de la valeur du noir, on a à s'occuper de la teneur en carbone, en carbonate de calcium, en sable, en sulfate de calcium, en humidité et quelquefois aussi en acide phosphorique. Pour savoir sur quel point doit être dirigé l'essai du noir animal pendant le cours de la fabrication, on devra se reporter plus loin (Fabrication : Noir animal et sa révivification).

Les échantillons de noir employés pour l'analyse doivent représenter la qualité moyenne; on les réduit en une poudre fine et on les dessèche à 110° pendant une ou deux heures, parce qu'on a l'habitude de rapporter les résultats de l'analyse à la substance anhydre.

1° *Dosage du carbone et du sable siliceux (résidu insoluble)*. — Dans un gobelet de verre on arrose avec de l'eau et ensuite avec 50 C. C. environ d'acide chlorhydrique pur 10 gr. du noir animal réduit en poudre fine et desséché; il faut avoir soin de bien couvrir le vase avec une plaque de verre, afin d'éviter les pertes par projection. Lorsqu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, on chauffe et on fait ensuite bouillir pendant dix minutes environ; les substances solubles dans l'acide chlorhydrique entrent alors en dissolution. On rassemble le résidu sur un filtre desséché et pesé, on le lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau de lavage n'offre plus de réaction acide et ne donne plus de précipité avec l'azotate d'argent. On dessèche ensuite à 110° le filtre avec le résidu et on pèse jusqu'à poids constant. Le résidu représente le carbone + les autres substances insolubles. Pour effectuer la séparation des deux éléments du résidu, on introduit celui-ci avec le filtre dans un creuset de platine et l'on chauffe au contact de l'air jusqu'à ce que tout le carbone soit brûlé. Le résidu de la calcination doit être d'un blanc pur ou un peu rougeâtre, mais il ne doit pas être gris; après déduction de la cendre du filtre, il se compose de sable, d'argile, etc.; en multipliant son poids par 10, on a la teneur centésimale en ces éléments. — En retranchant le poids du sable, de l'argile, etc., de celui trouvé précédemment pour le carbone et les autres substances insolubles, il est facile de calculer la teneur centésimale en carbone.

2° *Dosage du sulfate de calcium*. — Dans un ballon on arrose avec de l'eau 25 gr. de noir animal pulvérisé et sec, puis on ajoute peu à peu 100 C. C. d'acide chlorhydrique pur, en évitant un dégagement d'acide carbonique trop tumultueux. Lorsqu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, on fait bouillir (pendant 10 à 15 minutes), on filtre sur un filtre à plis dans un gobelet de verre et on lave complètement le résidu à l'eau bouillante (que l'on essaye comme il est dit en 1; on peut aussi se servir du liquide filtré de 1). On chauffe à l'ébullition le liquide filtré et l'on y ajoute goutte à goutte une solution de chlorure de baryum tant qu'il se forme un précipité. On laisse reposer et, sans remuer le précipité, on décante le liquide clair surnageant sur un filtre dont on connaît le poids de la cendre; on mélange encore le précipité avec environ 50 C. C. d'eau et 10 C. C. d'acide chlorhydrique pur et l'on fait bouillir, afin de dissoudre les

¹ Voy. notamment *L. Walkhoff*, Traité de fabrication et raffinage du sucre de betteraves, 2^e édit. française, t. II, p. 538, et *L. Gautier*, Manuel de la fabrication et du raffinage du sucre de betteraves, p. 142.

sels qui ont pu se précipiter en même temps que le sulfate de baryum. Si l'on néglige cette précaution, on obtient un résultat trop élevé. On porte sur le filtre le précipité resté au fond du vase, on le lave à l'eau bouillante, on le calcine et on le pèse. Après déduction de la cendre du filtre, on obtient la quantité de sulfate de calcium correspondant au sulfate de baryum en multipliant ce dernier par 0,5837; et en multipliant par 4 (ou par 10, si l'on s'est servi de la solution 1) on a la teneur centésimale en sulfate de calcium du noir soumis à l'essai.

3° *Dosage du carbonate de calcium.* — [Pour doser le carbonate de calcium, on détermine, comme dans l'essai du calcaire, le poids ou le volume de l'acide carbonique dégagé par de l'acide chlorhydrique mis en contact avec le noir, et de la quantité trouvée on déduit par le calcul la proportion du carbonate. On peut se servir dans ce but de l'appareil de Rose décrit précédemment à propos de l'analyse de la pierre à chaux (p. 716); mais comme le noir renferme une proportion beaucoup moindre de carbonate de calcium que le calcaire, il faut prendre pour l'essai une quantité plus grande de substance, 5 à 10 gr., par exemple. Le poids de l'acide carbonique trouvé, multiplié par 2,2727, donne la quantité du carbonate de calcium contenu dans la prise d'essai.]

Mais dans les fabriques on se sert généralement de l'appareil que Scheibler a construit spécialement pour cet usage; cet appareil ou *calcimètre* est représenté par la figure 187.

A, est un flacon destiné à recevoir le noir à analyser et un petit cylindre en gutta-percha S, contenant l'acide chlorhydrique nécessaire pour la décomposi-

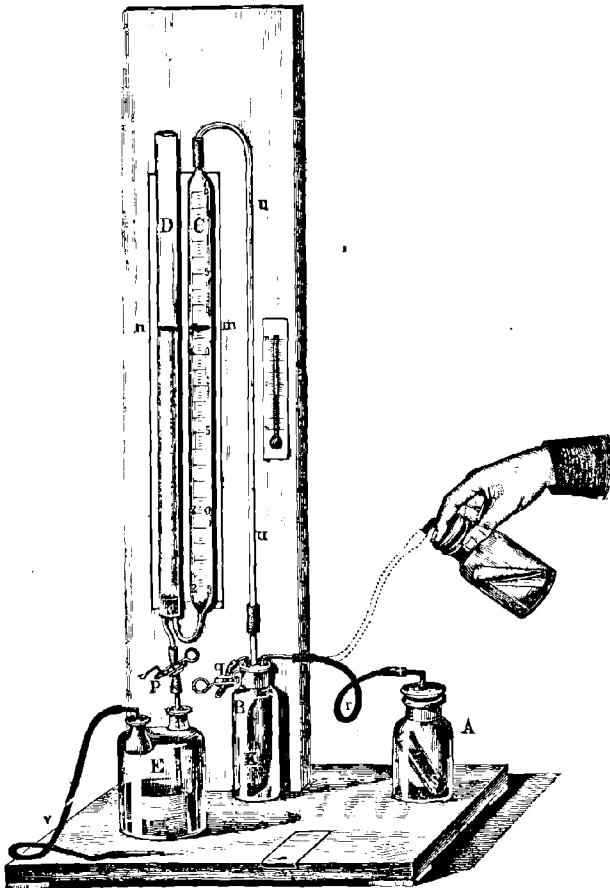


Fig. 187. Calcimètre de Scheibler.

tion du carbonate de calcium. L'acide carbonique qui se dégage passe par le tube en caoutchouc *r* dans une petite vessie en caoutchouc *K* renfermée dans le flacon *B*; le bouchon de ce dernier est traversé par trois tubes : le premier met la vessie *K* en communication avec le tube de dégagement *r*, le second fait communiquer le vase *B* avec le tube gradué *C*, enfin *q*, muni d'une pince, permet de mettre l'intérieur de *B* en communication avec l'air extérieur. Le tube gradué *C*, ou le mesureur, est divisé en 25 degrés (1 degré = 4 C. C.), et il est terminé inférieurement par un petit tube recourbé, débouchant à la partie inférieure d'un autre tube *D*; celui-ci porte également en ce point un tube d'écoulement, muni d'une pince *p* et qui descend jusqu'au fond du flacon à deux tubulures *E* contenant de l'eau. L'appareil est en outre muni d'un thermomètre, qui permet d'observer la température pendant l'expérience.

Pour faire une expérience, on pèse, avec le poids normal qui accompagne l'appareil, 1,7 gr. de l'échantillon du noir à analyser et on fait tomber cette quantité dans le flacon *A*; on remplit ensuite le cylindre *S* avec de l'acide chlorhydrique à 1,2 de densité (obtenu en mélangeant 2 volumes d'acide chlorhydrique concentré avec 1 volume d'eau), puis, le saisissant avec une pince, on l'introduit dans le flacon *A*, sur la paroi duquel on l'appuie, en prenant bien soin de ne pas faire tomber de son contenu sur le noir. Cela fait, on remplit d'eau les tubes *D* et *C*, de façon que le niveau coïncide avec le zéro de *C*; pour cela, on insuffle de l'air dans le flacon *E*, à l'aide d'un tube en caoutchouc *V*, adapté à une de ces tubulures; l'eau contenue dans le flacon monte alors dans les deux tubes, et l'on s'arrête lorsque le niveau est un peu au-dessus du zéro, puis ouvrant la pince *p* avec précaution, on laisse écouler un peu d'eau, jusqu'à ce que l'affleurement soit produit. Pendant que l'eau s'écoule en *E*, l'air est chassé dans le flacon *B* et comprime la vessie *K*, qu'il doit complètement vider et aplatir. Si cela n'était pas, on soufflerait doucement par le tube *q*, après avoir desserré la pince; si au contraire la vessie était vide avant que le liquide eût atteint le zéro dans le tube *C*, l'eau ne pourrait se mettre en équilibre dans les deux tubes *D* et *C*, mais prendrait en *D* un niveau supérieur; dans ce cas, il suffit d'ouvrir un peu la pince *q* pour rétablir l'équilibre. On bouche alors avec soin le flacon muni du noir et de l'acide; le niveau dans le tube *C* tombe un peu au-dessous du zéro et on le ramène à ce point en ouvrant un instant la pince *q*.

L'appareil étant ainsi disposé, on saisit le flacon *A* par son col entre le pouce et le médius, en appuyant l'index sur le bouchon, on l'élève et on l'incline comme le montre la figure 187, de façon à faire couler peu à peu l'acide chlorhydrique sur le noir. L'acide carbonique commence aussitôt à se dégager; la vessie *K* se gonfle, l'eau baisse en *C* et monte en *D*. On ouvre alors la pince *p*, pour faire couler dans le flacon *F* juste autant d'eau qu'il est nécessaire pour avoir toujours le même niveau dans les deux tubes *C* et *D*. Lorsque, après avoir remué le flacon *A* plusieurs fois, on remarque que le niveau de l'eau reste stationnaire pendant quelques secondes, on peut regarder l'opération comme terminée. On lit alors le niveau de l'eau sur la graduation du tube *C*, et en même temps on note la température indiquée par le thermomètre. Il faut bien faire attention pendant l'expérience à ne pas échauffer les vases avec les mains.

Le volume observé n'est pas exactement égal à la quantité du gaz dégagé; une

partie de ce dernier est absorbée par l'acide chlorhydrique. D'après *Scheibler*, qui a déterminé cette quantité par l'expérience, il faut ajouter au volume lu $0^{\circ},2 = 0,8$ C. C. — Cet habile expérimentateur a aussi dressé une table (I, page 726) qui indique le poids du volume de l'acide carbonique lu aux différentes températures et permet de calculer par multiplication avec le facteur 2,2727 la teneur centésimale en carbonate de calcium. — Afin d'éviter ce calcul, *Scheibler* a dressé une autre table (II, page 727), qui permet de lire directement la teneur centésimale en carbonate de calcium correspondant au volume de l'acide carbonique observé à une température déterminée. Avec cette table la correction de 0,2 (0,8 C. C.) n'est pas nécessaire, parce qu'il en a été tenu compte dans le calcul des teneurs en carbonate de calcium.

L'appareil doit être placé dans un appartement dont la température soit aussi constante que possible; dans tous les cas, il faut, pendant l'expérience, le mettre à l'abri des changements brusques de température. Si l'on procède avec soin, les résultats sont très concordants et très exacts; on peut faire en peu de temps un grand nombre d'essais.

Si le noir animal contient de l'oxyde ou de l'hydroxyde de calcium, comme c'est le cas pour les noirs révivifiés fraîchement calcinés, on humecte d'abord la prise d'essai dans une petite capsule de porcelaine avec 10 à 20 gouttes d'une solution de carbonate d'ammonium, on évapore à siccité, on chauffe le résidu un peu fortement, mais sans le porter au rouge, et sans en perdre, on verse le contenu de la capsule dans le flacon A.

[Afin de simplifier la manœuvre du calcimètre de *Scheibler*, *J. Salleron* a modifié cet appareil et lui a donné la forme représentée par la figure 188, qu'il est facile de comprendre d'après les indications précédentes. Pour faire un essai avec le nouveau calcimètre, on commence par mettre dans le flacon G une certaine quantité d'eau; puis ayant ouvert les robinets R et P, on élève le vase G de façon que le niveau du liquide dans le tube C et dans le mesureur B vienne affleurer le zéro de ce dernier; on ferme alors le robinet P. Après avoir introduit comme à l'ordinaire dans le flacon F 1,7 gr. du noir à analyser et le petit tube *e* chargé d'acide chlorhydrique, on bouche ce flacon et l'on ferme le robinet R; on élève et on incline le flacon F, afin de produire le dégagement de l'acide carbonique. Le gaz pénètre alors en A par le tube de caoutchouc *t*, et en même temps le niveau s'abaisse dans le tube B et monte dans le tube C; on

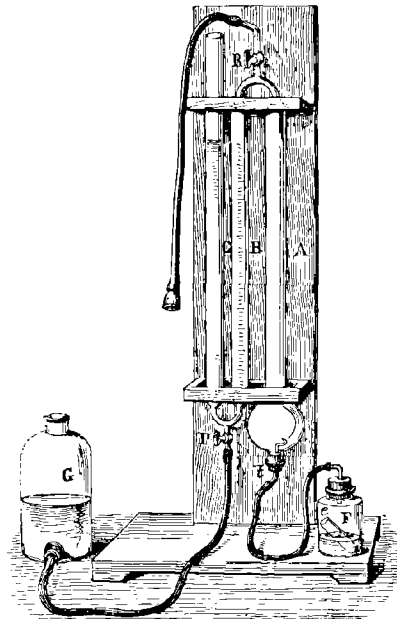


Fig. 188. Calcimètre de J. Salleron.

TABLE I (d'après SCHRIBLER)
 Pour le calcul du poids de l'acide carbonique d'après son volume.

VOLUME en litres augmentés de 0,2	POIDS DE L'ACIDE CARBONIQUE (EN GRAMMES) A 760 MILLIM. DE PRESSION ET AUX TEMPERATURES DE (DEGRÉS CENTIGR.)												
	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260
1	0,007442	0,007378	0,007344	0,007310	0,007275	0,007241	0,007206	0,007170	0,007134	0,007098	0,007062	0,007025	0,006987
2	0,014824	0,014756	0,014688	0,014620	0,014551	0,014481	0,014411	0,014350	0,014289	0,014226	0,014162	0,014095	0,013975
3	0,022256	0,022154	0,022052	0,021950	0,021826	0,021722	0,021617	0,021510	0,021405	0,021295	0,021185	0,021074	0,020962
4	0,029648	0,029515	0,029377	0,029240	0,029102	0,028962	0,028822	0,028680	0,028537	0,028395	0,028247	0,028099	0,027950
5	0,037060	0,036891	0,036724	0,036549	0,036377	0,036205	0,036038	0,035864	0,035692	0,035521	0,035350	0,035184	0,034957
6	0,044472	0,044269	0,044065	0,043859	0,043652	0,043444	0,043235	0,043024	0,042806	0,042589	0,042370	0,042149	0,041924
7	0,051884	0,051647	0,051409	0,051169	0,050928	0,050684	0,050439	0,050191	0,049941	0,049688	0,049432	0,049175	0,048912
8	0,059295	0,059025	0,058755	0,058479	0,058205	0,057925	0,057644	0,057361	0,057075	0,056786	0,056494	0,056198	0,055899
9	0,066707	0,066405	0,066109	0,065789	0,065478	0,065165	0,064850	0,064531	0,064209	0,063884	0,063555	0,063225	0,062886
10	0,074119	0,073781	0,073441	0,073099	0,072754	0,072406	0,072055	0,071701	0,071344	0,070982	0,070617	0,070248	0,069874
20	0,148239	0,147565	0,146885	0,146198	0,145508	0,144812	0,144110	0,143402	0,142687	0,141965	0,141254	0,140495	0,139748

TABLE II (d'après SCHEIBLER)
 Pour la détermination de la teneur centésimale du noir animal en carbonate de calcium d'après le volume de l'acide carbonique.

VOLUME LU (degrés Scheibler)	TEMPÉRATURES (DEGRÉS CENTIGR.)													
	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°
1	0,80	0,80	0,79	0,79	0,79	0,78	0,78	0,77	0,77	0,77	0,76	0,76	0,76	0,75
2	1,88	1,87	1,86	1,86	1,85	1,84	1,83	1,82	1,81	1,80	1,79	1,78	1,78	1,77
3	2,95	2,94	2,92	2,91	2,90	2,89	2,87	2,86	2,85	2,83	2,82	2,80	2,79	2,77
4	4,01	4,00	3,98	3,96	3,94	3,93	3,91	3,89	3,87	3,85	3,83	3,81	3,79	3,77
5	5,07	5,05	5,03	5,00	4,98	4,96	4,93	4,91	4,89	4,86	4,84	4,81	4,79	4,76
6	6,11	6,09	6,06	6,03	6,01	5,98	5,95	5,92	5,89	5,86	5,83	5,81	5,78	5,75
7	7,14	7,12	7,09	7,06	7,02	6,99	6,96	6,92	6,89	6,86	6,82	6,79	6,75	6,72
8	8,17	8,14	8,11	8,07	8,03	8,00	7,95	7,92	7,88	7,84	7,80	7,76	7,72	7,68
9	9,19	9,16	9,12	9,07	9,03	8,99	8,95	8,90	8,86	8,82	8,77	8,73	8,68	8,64
10	10,20	10,16	10,12	10,07	10,02	9,98	9,93	9,88	9,83	9,79	9,73	9,68	9,63	9,58
11	11,20	11,15	11,10	11,05	11,00	10,95	10,89	10,84	10,79	10,74	10,68	10,63	10,57	10,52
12	12,20	12,15	12,09	12,03	11,98	11,92	11,87	11,81	11,75	11,69	11,64	11,58	11,52	11,46
13	13,20	13,14	13,08	13,02	12,96	12,90	12,84	12,78	12,72	12,65	12,59	12,53	12,46	12,40
14	14,20	14,14	14,07	14,01	13,94	13,88	13,81	13,75	13,68	13,61	13,54	13,48	13,41	13,34
15	15,20	15,13	15,06	14,97	14,92	14,85	14,78	14,71	14,64	14,57	14,50	14,42	14,35	14,27
16	16,20	16,13	16,05	15,98	15,91	15,83	15,76	15,68	15,61	15,53	15,45	15,37	15,29	15,21
17	17,20	17,12	17,04	16,97	16,89	16,81	16,73	16,66	16,57	16,49	16,41	16,32	16,24	16,15
18	18,20	18,12	18,03	17,95	17,87	17,79	17,70	17,62	17,53	17,45	17,36	17,27	17,18	17,09
19	19,20	19,11	19,03	18,94	18,85	18,76	18,67	18,59	18,50	18,40	18,31	18,22	18,13	18,03
20	20,20	20,11	20,02	19,93	19,83	19,74	19,65	19,55	19,46	19,36	19,27	19,17	19,07	18,97
21	21,20	21,10	21,01	20,91	20,81	20,72	20,62	20,52	20,42	20,32	20,22	20,12	20,01	19,91
22	22,20	22,10	22,00	21,90	21,80	21,70	21,59	21,49	21,39	21,28	21,17	21,07	20,96	20,85
23	23,20	23,09	22,99	22,88	22,78	22,67	22,56	22,46	22,35	22,24	22,13	22,02	21,90	21,79
24	24,20	24,09	23,98	23,87	23,76	23,65	23,54	23,43	23,31	23,20	23,08	22,97	22,85	22,73
25	25,20	25,08	24,97	24,86	24,74	24,63	24,51	24,39	24,28	24,16	24,04	23,91	23,79	23,67

maintient l'égalité des niveaux en ouvrant légèrement le robinet P, et l'eau retourne dans le flacon G. Quand l'eau s'est maintenue pendant quelques instants à la même hauteur dans les deux tubes B et C, on lit le niveau du liquide dans le mesureur B, et on note la température. — On peut rendre encore plus simple la disposition du calcimètre en supprimant le tube A et le robinet R et adaptant directement le tube de caoutchouc *t* au mesureur B; mais alors il faut, pour éviter l'absorption de l'acide carbonique, mettre dans le vase G, au lieu d'eau, de la glycérine à 25°.]

[*Exemples du calcul de l'analyse.* — 1° Avec la table I: On lit sur le calcimètre 6,5 degrés, le thermomètre étant à 17°; $6,5 + 0,2 = 6,7$ degrés.

6	degrés	=	0,043859	gr.	d'acide carbonique.
0,7	—	=	0.005117	»	—
6,7 degrés = 0,048976 gr. d'acide carbonique.					

0,048976 gr. d'acide carbonique $\times 2,2727 = 0,1113$ gr. de carbonate de calcium; 1,7 gr. de noir animal contient par suite 0,1113 gr. de carbonate de calcium, et 100 en contiendront :

$$\frac{0,1113 \times 100}{1,7} = 6,54 \text{ gr.};$$

le noir essayé renferme donc 6,54 pour 100 de carbonate de calcium.

2° Avec la table II: Le calcul est beaucoup plus simple; la teneur cherchée est immédiatement donnée par la table si le degré lu est entier, dans le cas contraire il suffit de faire une addition. On lit par exemple, sur le calcimètre 7,8 degrés, le thermomètre marquant 18° :

7,0	degrés	=	6,960	pour 100	de carbonate de calcium.
0,8	—	=	0,796	—	—

Soit un total de . . . 7,756 pour 100 de carbonate de calcium.

Les manipulations avec le calcimètre sont assez simples, surtout avec celui de *Salleron*, mais elles exigent une grande attention, à défaut de laquelle le succès de l'analyse se trouve compromis, et comme on opère sur une quantité extrêmement faible (1,7 gr.), les erreurs d'observation que l'on pourra commettre feront nécessairement sentir à un très haut degré leur influence fâcheuse sur le résultat final. Pour ces raisons, il serait préférable de se servir de l'appareil suivant, qui est beaucoup moins compliqué, facile à manier, et dans lequel on peut décomposer 10 à 20 grammes de noir.

Cet appareil, dû à *Fr. Mohr*¹, est représenté par la figure 189. Pour le construire on prend un flacon de 2 à 3 litres avec une tubulure supérieure et une inférieure; dans le goulot on fixe, au moyen d'un bouchon, un tube à entonnoir que l'on fait descendre jusqu'au fond du vase. Dans la tubulure inférieure on adapte un bouchon traversé par un tube dont la longueur est égale à la hauteur du flacon, et qui est recourbé aux deux bouts en deux petites branches à angle

¹ *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2^e édition française, p 534.

droit et dirigées en sens contraire, puis on remplit le vase avec une solution saturée de sel marin, qui ne dissout pas l'acide carbonique. Pour recevoir le noir à essayer, on choisit un petit ballon à fond plat, que l'on ferme avec un bouchon percé de trois trous; on fixe dans l'un de ces trous un petit tube qui sert à mettre le ballon en communication avec la tubulure supérieure du flacon, dans l'autre une pipette, et enfin dans le troisième un tube que l'on fait communiquer avec la pipette de façon qu'il sorte du ballon dans la pipette autant d'air qu'il arrive d'acide chlorhydrique dans le ballon. Pour faire un essai, on commence par s'assurer s'il n'y a pas de fuites; à cet effet, on abaisse fortement le tube

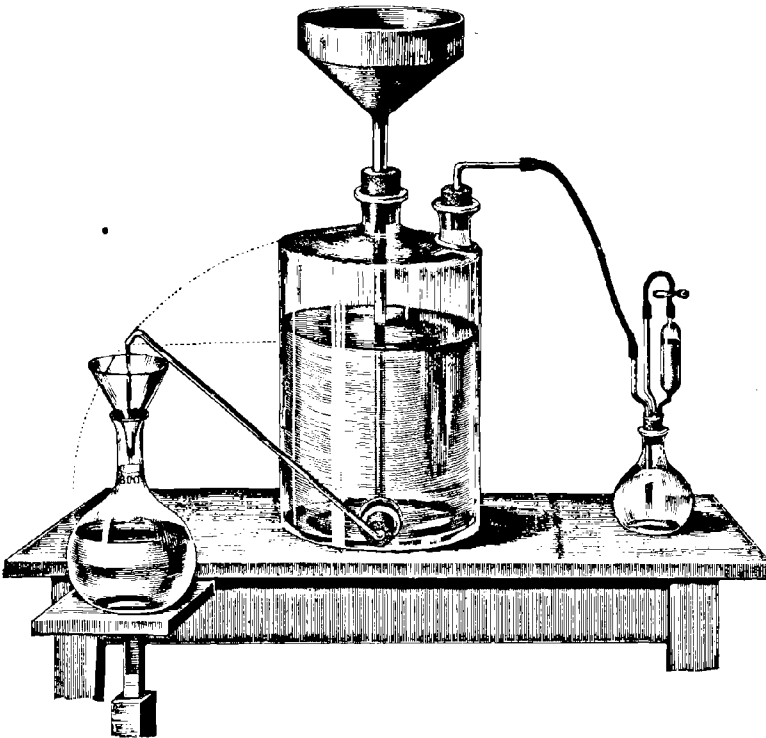


Fig. 189. Appareil pour le dosage du carbonate de calcium dans le noir animal.

adapté à la partie inférieure du flacon; il sort tout d'abord un peu de liquide, mais tout s'arrête subitement et, s'il ne tombe plus de gouttes nouvelles, on peut considérer les fermetures comme hermétiques. On relève alors le tube verticalement, et on débouche le petit ballon pour y introduire le noir exactement pesé (10 à 20 grammes), puis retirant la pipette du bouchon on la remplit avec de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau en aspirant le liquide par le tube de caoutchouc fixé à sa partie supérieure; on remet ensuite la pipette en place, après l'avoir fermée avec une pince, et l'on rebouche le ballon. Cela fait, on incline le tube à écoulement jusqu'à ce que son orifice inférieur soit sur le plan horizontal du niveau du liquide dans le flacon; et c'est ce qui arrive quand

on l'incline jusqu'à ce qu'il coule quelques gouttes ; on réunit alors le ballon à la tubulure supérieure du flacon.

L'appareil étant ainsi disposé, on desserre légèrement la pince de la pipette, afin de faire couler peu à peu l'acide chlorhydrique sur le noir ; aussitôt l'acide carbonique commence à se dégager et il arrive dans le flacon dont il chasse le contenu, que l'on reçoit dans un ballon jaugé d'une capacité de 300 C. C. ou plus. Lorsqu'après avoir secoué le ballon contenant le noir, préalablement arrosé d'une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique, il ne se dégage plus de gaz et que, par suite, il ne sort plus rien du flacon, on ramène la pression de ce dernier à celle de l'air extérieur, et à cet effet, on incline le tube à écoulement jusqu'à ce que son orifice soit dans le plan horizontal du niveau dans le flacon. Il ne reste plus qu'à mesurer le volume du liquide écoulé. Pour cela, on achève de remplir jusqu'au trait le ballon jaugé, en y versant de l'eau à l'aide d'une burette graduée, et, en retranchant de la capacité totale du ballon le liquide ajouté avec la burette, on a le volume de l'eau sortie, volume qui représente celui de l'acide carbonique dégagé par le noir. — Le calcul de la quantité du carbonate de calcium contenu dans le noir est maintenant facile à effectuer, puisque l'on sait que 10 grammes de carbonate de calcium pur dégagent 2586 C. C. d'acide carbonique à 15° et à la pression de 0,760. Si, par exemple, 10 grammes de noir animal neuf ont donné 166,2 C. C. d'acide carbonique à 15° et 0,760 de pression, ils contiennent par conséquent $\frac{116,2 \times 10}{2586} = 0,696$ gr.

de carbonate de calcium, ce qui correspond à une teneur de 6,96 pour 100.

[Le *gazhydromètre de Maumené*, qui offre en principe avec l'appareil de *Mohr* beaucoup d'analogie, peut aussi être employé pour le dosage de carbonate de calcium du noir animal¹.]

Lorsque le noir animal renferme du sulfure de calcium, que l'on reconnaît à l'odeur désagréable qu'il dégage au contact des acides, de l'hydrogène sulfuré est mis en liberté en même temps que l'acide carbonique et rend par conséquent la teneur en carbonate de calcium trop élevée. Comme les noirs en travail notamment renferment souvent des quantités variables (0,1 à 0,3 pour 100) de sulfure de calcium, on a proposé pour éviter une erreur lors du dosage du carbonate de calcium, de décomposer le noir par de l'acide chlorhydrique tenant en dissolution du sulfate de cuivre. *Fahlberg*² a aussi cherché à doser de cette manière le sulfure de calcium, en décomposant le noir par l'acide chlorhydrique et faisant passer le mélange des gaz dans des tubes en U contenant des fragments de peroxyde de manganèse imprégnés d'une solution de sulfate de cuivre. De l'augmentation du poids des tubes, *Fahlberg* déduisait par le calcul la teneur en sulfure de calcium correspondant au soufre (pesé sous forme de sulfure de cuivre). On a aussi proposé de doser le sulfure de calcium par différence ; à cet effet, on pourrait, la teneur en sulfate de calcium étant connue, transformer le sulfure de calcium en sulfate par l'acide azotique fumant et le déterminer ensuite sous cette forme avec le sulfate de calcium existant primitivement dans le noir ; avec

¹ Voyez L. GAUTIER. *Manuel de la fabrication et du raffinage du sucre de betteraves*, p. 125

² *Frésenius*, *Zeitschrift für anal. Chemie*, t. X, p. 529.

la différence des deux dosages on calculerait ensuite la quantité du soufre et avec celui-ci la quantité du sulfure de calcium. Nous ne pouvons nous prononcer sur la convenance de cette méthode pour le dosage du sulfure de calcium; elle permet, dans tous les cas, de déterminer la teneur totale en soufre du noir animal; mais le noir, notamment lorsqu'il est depuis longtemps en travail, renferme des polysulfures, et ceux-ci ne peuvent être immédiatement comptés comme sulfure de calcium (Ca S). Dans la pratique on néglige ordinairement le sulfure de calcium.

4° *Détermination de la teneur en eau.* — Le dosage de l'eau est effectué par dessiccation à 110° du noir animal pulvérisé. La pesée après la dessiccation doit être faite aussi rapidement que possible dans un vase fermé, parce que le noir est un corps très hygroscopique.

5° *Dosage de l'acide phosphorique.* — Relativement à la méthode à suivre, voyez Chapitre IX, p. 502 et 520.

Généralement, on ne dose pas l'acide phosphorique du noir animal, on devrait cependant le faire pour savoir si la teneur trouvée se rapproche de la moyenne. On a rencontré plusieurs fois dans ces derniers temps des noirs qui avaient été falsifiés avec de la poudre de coke, qu'il est difficile de distinguer d'avec le charbon d'os. Mais on peut découvrir la falsification en déterminant la teneur en acide phosphorique. Ainsi *Hulwa*¹ dit que dans un noir, qui contenait 14 pour 100 de carbone, la falsification s'élevait à 10,5 pour 100.

6° *Dosage des matières organiques, détermination du pouvoir décolorant;* voyez fabrication, Révivification du noir animal.

7° *Détermination du poids spécifique.* — On détermine le poids spécifique en pesant le noir dans un vase de deux décilitres et divisant le poids par 200. Il ne peut pas être ici question d'une détermination exacte, mais les résultats que l'on obtient à l'aide de cette méthode d'une exécution pratique facile sont tout à fait suffisants. Le noir animal est d'autant plus dense, d'autant moins poreux et par suite d'autant plus mauvais, que son poids spécifique est plus élevé. [Le noir neuf est plus léger que celui qui a déjà servi. *Schultz* a trouvé, pour 15 variétés de différents noirs vieux, comme poids minimum d'un litre 904 gr., comme maximum 1170 gr., tandis que 1 litre de noir neuf pesait seulement 769 gr.]

Acide chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique est employé dans la fabrication du sucre pour la révivification du noir animal, afin d'éliminer le carbonate de calcium que ce dernier retient dans ses pores. Il est convenable d'essayer à l'aide de l'aréomètre, l'acide que l'on achète, pour s'assurer s'il offre bien la concentration ordinaire de 20° Baumé. La détermination de la teneur réelle en acide chlorhydrique pur se fait d'après la méthode que l'on connaît. L'industrie du sucre exige un acide chlorhydrique aussi pur que possible, exempt d'arsenic, et surtout d'acide sulfurique. L'arsenic doit seulement être déterminé qualitativement à l'aide de l'hydrogène sulfuré, tandis qu'on dose l'acide sulfurique comme à l'ordinaire. L'acide sulfurique est nuisible parce qu'il forme, avec la chaux du noir, du sulfate de calcium, qui lors de la calcination se transforme

¹ Zeitschrift der Vereins für Rübenzuckerindustrie, 1879, p. 71.

par réduction en sulfure de calcium, et enlève par suite au noir une certaine quantité de carbone ; l'acide chlorhydrique doit contenir tout au plus 0,05 à 0,01 pour 100 d'acide sulfurique.

Acide sulfurique. — L'acide sulfurique n'étant employé que pour la désagrégation des déchets de noir animal, nous renvoyons à ce qui a été dit sur cet acide dans le Chap. VIII, à propos de son essai (voy. p. 416).

Soude caustique et carbonate de sodium. — Ces deux substances sont employées pour éliminer le sulfate de calcium du noir animal ; fréquemment aussi on a pour but en faisant bouillir pendant longtemps le noir avec de la soude caustique, de le débarrasser des matières organiques. Relativement aux proportions à employer, voyez Fabrication, Révivification du noir animal.

Dans la fabrication du sucre, il faut employer des produits aussi purs que possible, qui contiennent aussi peu que possible de substances étrangères. L'essai se borne à la détermination par voie volumétrique de la teneur en hydroxyde ou en carbonate de sodium ; voyez Chap. VIII, p. 482.

FABRICATION.

Extraction du jus. — Pour contrôler non seulement l'extraction du jus, mais encore la fabrication tout entière, il est nécessaire de pouvoir déterminer la quantité de sucre qui rentre dans la fabrique sous forme de matière première. Il s'agit en première ligne d'être renseigné sur la *teneur absolue en sucre de la betterave*, en seconde ligne sur la *qualité du jus*.

Prise de l'échantillon et préparation préliminaire. — La *prise de l'échantillon* doit être faite avec le plus grand soin, quelle que soit la méthode suivie pour

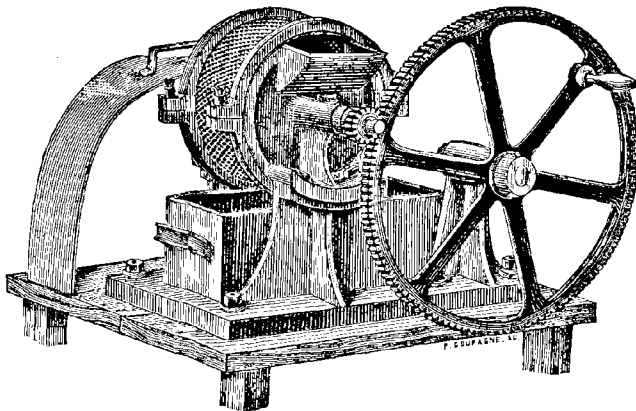


Fig. 190. Râpe centrifuge de Le Docte.

l'extraction du jus ; il faut, sur les betteraves lavées qui vont être mises en œuvre prendre pour l'essai un certain nombre de racines à des intervalles déterminés.

Pour la réduction des betteraves en pulpe on se sert d'une machine à râper, qui est actionnée par une transmission quelconque. Si l'on n'a pas une pareille

machine, il faut couper en quatre les betteraves par deux sections longitudinales perpendiculaires l'une sur l'autre et râper un quart de chaque betterave à l'aide d'une râpe à main ou de l'un des appareils décrits précédemment (*sonde-râpe de Possoz, foret-râpe de Champonnois*, etc.; p. 705). Si la fabrique emploie un procédé d'extraction du jus dans lequel on se sert de râpes pour la réduction des betteraves en pulpe, on peut râper les betteraves dans leur entier (naturellement sans ajouter d'eau à la râpe) et prendre des échantillons de la pulpe bien mélangée. Si l'on opère par diffusion, on prend des échantillons dans l'appareil à découper les cossettes, on les divise dans une machine à hacher la viande, ou mieux à l'aide de la râpe centrifuge de *G. et A. Le Docte* (fig. 190), construite spécialement pour le contrôle du travail de la diffusion et offrant une disposition analogue à celle de la râpe de *Champonnois* employée dans les sucreries⁴. Il est convenable de faire un essai toutes les six heures parce que, autrement les betteraves prélevées seraient trop nombreuses et il serait difficile d'obtenir un échantillon moyen exact. Il est bon de prendre une betterave tous les quarts d'heure.

Teneur absolue en sucre. — On peut employer pour cette détermination la méthode de *Scheibler* (épuisement de la pulpe par l'alcool) ou mieux encore le procédé de *Stammer* ou celui par inversion. Ces méthodes ont été décrites pages 707, 710 et 711.

Détermination de la qualité du jus. — A cet effet on doit procéder comme il suit :

La pulpe de betterave, qui ne doit contenir ni gros morceaux ni semelles, est mélangée avec soin; elle est ensuite enveloppée dans une toile sèche et soumise à une pression énergique à l'aide d'une presse à levier. Il est nécessaire de toujours opérer sous la même pression pour que l'on puisse obtenir des résultats comparables, puisque la quantité du jus extrait et la teneur du jus en sucre varient suivant l'énergie de la pression. Il a déjà été question précédemment des appareils dont on peut se servir pour l'expression de la pulpe (voyez page 704); parmi ces appareils, ceux de *Thomasset* et de *Jani-Edderitz* doivent être recommandés spécialement, parcequ'ils permettent d'exercer des pressions énergiques et toujours égales.

Dans un grand nombre de fabriques qui travaillent par diffusion, on ne divise pas les cossettes à l'aide d'une machine à hacher pour en extraire le jus, mais on presse les cossettes entières. Les cossettes finement divisées donnent généralement des résultats plus élevés que celles qui sont laissées entières. Jusqu'à présent on n'a pas trouvé la véritable raison de ce phénomène étonnant, et l'on est par suite encore à se demander s'il est plus avantageux d'employer pour l'extraction du jus des cossettes divisées ou entières. Les différences, qui sont importantes dans des expériences de contrôle avec une faible pression, disparaissent quelquefois avec des pressions très fortes.

Une fois le jus extrait, on le mélange bien, puis on le filtre sur une toile grossière ou sur un tamis en laiton et on le débarrasse autant que possible des bulles d'air. On détermine ensuite sa densité, après l'avoir chauffé ou refroidi pour

⁴ La sucrerie indigène et coloniale, 12 septembre 1882.

l'amener à la température normale de 15°, en y plongent un densimètre dont on a vérifié l'exactitude. Comme cet instrument est fréquemment inexact, souvent aussi on détermine le poids spécifique du jus à l'aide du picnomètre, par pesée directe dans un ballon de 100 C. C., ou l'aide de la balance de *Mohr* (voy. pages 671 et 672). On cherche dans la table donnée page 677 à quel degré saccharométrique *Balling* correspond la densité trouvée. Les degrés saccharométriques font connaître la teneur apparente du jus en substance sèche, parce que, outre le sucre, le jus contient aussi d'autres substances en dissolution.

1° *Détermination du sucre en poids du jus.* — [Cette méthode est très simple et très rapide et n'exige aucun calcul. Dans un petit ballon de 100 C. C. on pèse bien exactement 81,75 ou 81 gr. de jus (c'est-à-dire un poids égal à 5 fois la prise d'essai normale de 16,35 ou 16,20 gr., voy. page 697), puis on y ajoute 5 à 6 C. C. d'une solution alcoolique de tannin à 10 pour 100, et l'on agite légèrement; après un repos de deux ou trois minutes, on remplit le ballon jusqu'au trait de jauge avec une solution d'acétate de plomb basique (voyez page 698), on agite fortement en fermant le ballon avec le pouce, on laisse reposer pendant un quart d'heure, on filtre et l'on observe le liquide filtré au saccharimètre en prenant les précautions indiquées précédemment (page 699). Le nombre de degrés lus, divisé par 5, donne la richesse saccharine centésimale en poids du jus essayé.]

2° *Détermination du sucre en volume du jus.* — Dans cette méthode, qui est presque généralement employée dans la pratique, on mesure la quantité du jus à essayer. On introduit ce dernier dans un petit ballon muni de deux traits de jauge, dont l'un correspond exactement à 100 C. C., l'autre à 110 C. C. Si le ballon n'est pas parfaitement sec, on le lave avec un peu de jus de betterave, puis on le remplit avec ce dernier jusqu'au trait 100 C. C. On élimine les bulles d'air avec un peu d'éther, et avec du papier à filtrer on enlève le liquide adhérent aux parois, puis on ajoute 5 à 6 C. C. de solution de tannin, et l'on complète exactement jusqu'à 110 C. C. avec du sous-acétate de plomb. Par l'addition de ces deux liquides le jus se trouve étendu de $\frac{1}{10}$. On agite le contenu du ballon, on laisse reposer pendant un quart d'heure, on filtre et l'on examine le liquide filtré au saccharimètre. On ajoute $\frac{1}{10}$ aux degrés lus, à cause de la dilution, et on multiplie par 0,1635 ou 0,1620. Le résultat obtenu fait connaître en grammes le poids du sucre contenu dans 100 C. C. de jus. $(100 : 16,35 \text{ [ou } 16,20] = S : x ;$
 $x = \frac{16,35 \text{ (ou } 16,20)}{100} \times S \text{ ou } x = 0,1635 \text{ [ou } 0,1620] \times S$, le degré lu sur le saccharimètre; voyez page 683.)

[En employant pour l'observation polarimétrique un tube de 220 mm. au lieu de 200, l'addition de $\frac{1}{10}$ aux degrés lus devient inutile, parce qu'un liquide étendu au dixième, donne sur une épaisseur de 220 mm. le même chiffre qu'il aurait donné sur 200 mm. (voyez page 686).]

Pour éviter les calculs, on peut se servir de la table suivante, qui donne immédiatement la *richesse saccharine centésimale en volume du jus* correspondant aux degrés observés sur le saccharimètre *Soleil* ou *Laurent*, augmentés ou non d'un dixième, suivant que l'observation a été faite dans un tube de 200 ou de 220 mm.

TABLE pour la détermination de la richesse en sucre des jus de betteraves ou autres liquides sucrés au moyen des saccharimètres de Soleil-Duboscq, de Cornu-Duboscq et de Laurent (d'après L. Gautier).

DEGRÉS du saccharimètre	SUCRE POUR 100 C. C.		DEGRÉS du saccharimètre	SUCRE POUR 100 C. C.	
	Saccharimètres <i>Soleil-Duboscq</i> et <i>Cornu-Duboscq</i> (Poids normal : 16,55 gr.)	Saccharimètre <i>Laurent</i> (Poids normal : 16,20 gr.)		Saccharimètres <i>Soleil-Duboscq</i> et <i>Cornu-Duboscq</i> (Poids normal : 16,35 gr.)	Saccharimètre <i>Laurent</i> (Poids normal : 16,20 gr.)
	gr.	gr.		gr.	gr.
1	0,1655	0,162	39	6,3765	6,518
2	0,3270	0,324	40	6,5400	6,480
3	0,4905	0,486	41	6,7035	6,642
4	0,6540	0,648	42	6,8670	6,804
5	0,8175	0,810	43	7,0305	6,966
6	0,9810	0,972	44	7,1940	7,128
7	1,1445	1,134	45	7,3575	7,290
8	1,3080	1,296	46	7,5210	7,452
9	1,4715	1,458	47	7,6845	7,614
10	1,6350	1,620	48	7,8480	7,776
11	1,7985	1,782	49	8,0115	7,938
12	1,9620	1,944	50	8,1750	8,100
13	2,1255	2,106	51	8,3385	8,262
14	2,2890	2,268	52	8,5020	8,424
15	2,4525	2,430	53	8,6655	8,586
16	2,6160	2,592	54	8,8290	8,748
17	2,7795	2,754	55	8,9925	8,910
18	2,9430	2,916	56	9,1560	9,072
19	3,1065	3,078	57	9,3195	9,234
20	3,2700	3,240	58	9,4830	9,396
21	3,4335	3,402	59	9,6465	9,558
22	3,5970	3,564	60	9,8100	9,720
23	3,7605	3,726	61	9,9735	9,882
24	3,9240	3,888	62	10,1370	10,044
25	4,0875	4,050	63	10,3005	10,206
26	4,2510	4,212	64	10,4640	10,368
27	4,4145	4,374	65	10,6275	10,530
28	4,5780	4,536	66	10,7910	10,692
29	4,7415	4,698	67	10,9545	10,854
30	4,9050	4,860	68	11,1180	11,016
31	5,0685	5,022	69	11,2815	11,178
32	5,2320	5,184	70	11,4450	11,340
33	5,3955	5,346	71	11,6085	11,502
34	5,5590	5,508	72	11,7720	11,664
35	5,7225	5,670	73	11,9355	11,826
36	5,8860	5,832	74	12,0990	11,988
37	6,0495	5,994	75	12,2625	12,150
38	6,2130	6,156	76	12,4260	12,312

DEGRÉS du sa charimètre	SUCRE POUR 100 C. C.		DEGRÉS du saccharimètre	SUCRE POUR 100 C. C.	
	Saccharimètres <i>Soleil-Duboscq</i> et <i>Cornu-Duboscq</i>	Saccharimètre <i>Laurent</i>		Saccharimètres <i>Soleil-Duboscq</i> et <i>Cornu-Duboscq</i>	Saccharimètre <i>Laurent</i>
	(Poids normal : 16,35 gr.)	(Poids normal : 16,20 gr.)		(Poids normal : 16,35 gr.)	(Poids normal : 16,20 gr.)
	gr.	gr.		gr.	gr.
77	12,5895	12,474	95	15,5325	15,590
78	12,7550	12,656	96	15,6960	15,552
79	12,9165	12,798	97	15,8595	15,714
80	13,0800	12,960	98	16,0230	15,876
81	13,2435	13,122	99	16,1865	16,038
82	13,4070	13,284	100	16,3500	16,200
83	13,5705	13,446	DIXIÈMES DE DEGRÉ		
84	13,7340	13,608	0,1	0,0163	0,0162
85	13,8975	13,770	0,2	0,0327	0,0324
86	14,0610	13,932	0,3	0,0490	0,0486
87	14,2245	14,094	0,4	0,0654	0,0648
88	14,3880	14,256	0,5	0,0817	0,0810
89	14,5515	14,418	0,6	0,0981	0,0972
90	14,7150	14,580	0,7	0,1144	0,1134
91	14,8785	14,742	0,8	0,1308	0,1296
92	15,0420	14,904	0,9	0,1471	0,1458
93	15,2055	15,066			
94	15,3690	15,228			

Pour convertir la teneur saccharine centésimale en volume de jus en la teneur centésimale en poids, qui seule peut servir de base au calcul du rendement, il suffit de diviser la première par le poids spécifique du jus déterminé à l'aide du densimètre ou autrement. Un jus, étendu au dixième et observé à l'aide du saccharimètre *Laurent* dans un tube de 200 mm. marque, par exemple, 60°; sa teneur en sucre pour 100 C. C. est donc égale à $(60 + 6) \times 0,1620 = 10,69$ gr.; si maintenant ce jus a un poids spécifique de 1,048, sa richesse en poids sera $\frac{10,69}{1,048} = 10,20$, c'est-à-dire qu'il contient 10,20 pour 100 de son poids de sucre.

A l'aide des tables suivantes, calculées par *L. Gautier* pour les densités comprises entre 1,030 et 1,071, on trouve par une simple addition la teneur saccharine centésimale en poids de jus correspondant aux degrés saccharimétriques *Laurent* augmentés ou non d'un dixième, suivant que le jus a été observé dans un tube de 200 ou de 220 mm. La division de la richesse en volume, par le poids spécifique, qui est toujours longue et ennuyeuse, est ainsi évitée.

FABRICATION.

757

DEGRÉS du saccharimètre Laurent	Densités de 1030 à 1040										DEGRÉS du saccharimètre Laurent	
	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039		1040
0,1	0,0157	0,0157	0,0156	0,0156	0,0156	0,0156	0,0156	0,0156	0,0156	0,0156	0,0155	0,0155
0,2	0,0514	0,0514	0,0513	0,0513	0,0513	0,0513	0,0512	0,0512	0,0512	0,0512	0,0511	0,0511
0,3	0,0471	0,0471	0,0470	0,0470	0,0469	0,0469	0,0468	0,0468	0,0468	0,0468	0,0467	0,0467
0,4	0,0629	0,0628	0,0627	0,0627	0,0626	0,0626	0,0625	0,0624	0,0624	0,0624	0,0623	0,0623
0,5	0,0786	0,0785	0,0784	0,0784	0,0783	0,0782	0,0781	0,0781	0,0780	0,0780	0,0779	0,0778
0,6	0,0945	0,0942	0,0941	0,0940	0,0940	0,0939	0,0938	0,0937	0,0936	0,0936	0,0935	0,0934
0,7	0,1100	0,1099	0,1098	0,1097	0,1096	0,1095	0,1094	0,1093	0,1092	0,1092	0,1091	0,1090
0,8	0,1258	0,1256	0,1255	0,1254	0,1253	0,1250	0,1249	0,1249	0,1248	0,1248	0,1245	0,1246
0,9	0,1415	0,1414	0,1412	0,1411	0,1410	0,1406	0,1405	0,1405	0,1404	0,1404	0,1401	0,1401
1	0,1572	0,1570	0,1569	0,1568	0,1566	0,1565	0,1563	0,1562	0,1560	0,1560	0,1559	0,1557
2	0,1718	0,1715	0,1713	0,1712	0,1710	0,1708	0,1707	0,1706	0,1704	0,1704	0,1701	0,1701
3	0,1864	0,1861	0,1859	0,1858	0,1856	0,1855	0,1853	0,1852	0,1850	0,1850	0,1847	0,1847
4	0,1991	0,1988	0,1987	0,1987	0,1986	0,1985	0,1984	0,1983	0,1981	0,1981	0,1978	0,1978
5	0,2127	0,2124	0,2122	0,2121	0,2120	0,2118	0,2117	0,2116	0,2114	0,2114	0,2111	0,2111
6	0,2254	0,2251	0,2250	0,2249	0,2248	0,2246	0,2245	0,2244	0,2242	0,2242	0,2239	0,2239
7	0,2381	0,2378	0,2377	0,2376	0,2375	0,2373	0,2372	0,2371	0,2369	0,2369	0,2366	0,2366
8	0,2508	0,2505	0,2504	0,2503	0,2502	0,2500	0,2499	0,2498	0,2496	0,2496	0,2493	0,2493
9	0,2635	0,2632	0,2631	0,2630	0,2629	0,2627	0,2626	0,2625	0,2623	0,2623	0,2620	0,2620
10	0,2762	0,2759	0,2758	0,2757	0,2756	0,2754	0,2753	0,2752	0,2750	0,2750	0,2747	0,2747
20	0,3445	0,3442	0,3440	0,3439	0,3438	0,3436	0,3435	0,3434	0,3432	0,3432	0,3429	0,3429
30	0,4128	0,4125	0,4124	0,4123	0,4122	0,4120	0,4119	0,4118	0,4116	0,4116	0,4113	0,4113
40	0,4811	0,4808	0,4807	0,4806	0,4805	0,4803	0,4802	0,4801	0,4799	0,4799	0,4796	0,4796
50	0,5494	0,5491	0,5490	0,5489	0,5488	0,5486	0,5485	0,5484	0,5482	0,5482	0,5479	0,5479
60	0,6177	0,6174	0,6173	0,6172	0,6171	0,6169	0,6168	0,6167	0,6165	0,6165	0,6162	0,6162
70	0,6860	0,6857	0,6856	0,6855	0,6854	0,6852	0,6851	0,6850	0,6848	0,6848	0,6845	0,6845
80	0,7543	0,7540	0,7539	0,7538	0,7537	0,7535	0,7534	0,7533	0,7531	0,7531	0,7528	0,7528
90	0,8226	0,8223	0,8222	0,8221	0,8220	0,8218	0,8217	0,8216	0,8214	0,8214	0,8211	0,8211
100	0,8909	0,8906	0,8905	0,8904	0,8903	0,8901	0,8900	0,8899	0,8897	0,8897	0,8894	0,8894

SUCRE DE BETTERAVES.

Degrés du saccharimètre <i>Laurent</i>	Densités de 1041 à 1051										Degrés du saccharimètre <i>Laurent</i>	
	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050		1051
0,1	0,0155	0,0155	0,0155	0,0155	0,0155	0,0154	0,0154	0,0154	0,0154	0,0154	0,0154	0,1
0,2	0,0514	0,0510	0,0510	0,0510	0,0510	0,0509	0,0509	0,0509	0,0508	0,0508	0,0508	0,2
0,3	0,0466	0,0466	0,0465	0,0465	0,0465	0,0464	0,0464	0,0463	0,0463	0,0462	0,0462	0,3
0,4	0,0632	0,0631	0,0629	0,0629	0,0619	0,0618	0,0618	0,0617	0,0617	0,0617	0,0616	0,4
0,5	0,0778	0,0777	0,0776	0,0775	0,0775	0,0774	0,0773	0,0772	0,0772	0,0771	0,0770	0,5
0,6	0,0955	0,0952	0,0951	0,0951	0,0950	0,0929	0,0928	0,0927	0,0926	0,0925	0,0924	0,6
0,7	0,1089	0,1088	0,1087	0,1086	0,1085	0,1084	0,1083	0,1082	0,1081	0,1079	0,1078	0,7
0,8	0,1244	0,1243	0,1242	0,1241	0,1240	0,1238	0,1237	0,1236	0,1235	0,1234	0,1233	0,8
0,9	0,1400	0,1399	0,1397	0,1396	0,1395	0,1395	0,1392	0,1391	0,1389	0,1388	0,1387	0,9
1	0,1556	0,1554	0,1553	0,1551	0,1550	0,1548	0,1547	0,1545	0,1544	0,1542	0,1541	1
2	0,3112	0,3109	0,3106	0,3103	0,3100	0,3097	0,3094	0,3091	0,3088	0,3085	0,3082	2
3	0,4668	0,4665	0,4659	0,4655	0,4650	0,4645	0,4641	0,4637	0,4632	0,4628	0,4625	3
4	0,6224	0,6218	0,6212	0,6206	0,6200	0,6194	0,6188	0,6183	0,6177	0,6174	0,6165	4
5	0,7780	0,7775	0,7766	0,7758	0,7751	0,7745	0,7736	0,7729	0,7721	0,7714	0,7706	5
6	0,9336	0,9338	0,9319	0,9310	0,9304	0,9292	0,9285	0,9274	0,9265	0,9256	0,9247	6
7	1,0892	1,0882	1,0872	1,0861	1,0851	1,0840	1,0830	1,0820	1,0810	1,0799	1,0789	7
8	1,2448	1,2445	1,2425	1,2425	1,2401	1,2389	1,2377	1,2366	1,2354	1,2342	1,2330	8
9	1,4004	1,3992	1,3978	1,3965	1,3951	1,3938	1,3924	1,3912	1,3898	1,3885	1,3871	9
10	1,556	1,554	1,553	1,551	1,550	1,548	1,547	1,545	1,544	1,542	1,541	10
20	5,112	5,109	5,106	5,103	5,100	5,097	5,094	5,091	5,088	5,085	5,082	20
30	4,668	4,665	4,659	4,655	4,650	4,645	4,644	4,637	4,632	4,628	4,625	30
40	6,224	6,218	6,212	6,206	6,200	6,194	6,188	6,183	6,177	6,171	6,165	40
50	7,780	7,775	7,766	7,758	7,751	7,745	7,736	7,729	7,721	7,714	7,706	50
60	9,336	9,328	9,319	9,310	9,301	9,292	9,285	9,274	9,265	9,256	9,247	60
70	10,892	10,882	10,872	10,861	10,851	10,840	10,830	10,820	10,810	10,799	10,789	70
80	12,448	12,437	12,425	12,415	12,401	12,389	12,377	12,366	12,354	12,342	12,330	80
90	14,004	13,992	13,978	13,965	13,951	13,938	13,924	13,912	13,898	13,885	13,871	90
100	15,561	15,547	15,532	15,517	15,502	15,487	15,472	15,458	15,443	15,428	15,413	100

DEGRÉS du saccharimètre <i>Laurent</i>		Densités de 1052 à 1061													
		1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061				
GRAMMES DE SUCRE DANS 100 GRAMMES DE JUS															
0,1	0,0153	0,0153	0,0153	0,0153	0,0153	0,0153	0,0153	0,0153	0,0153	0,0153	0,0152	0,0152	0,0152	0,0152	0,0152
0,2	0,0307	0,0307	0,0307	0,0307	0,0306	0,0306	0,0306	0,0306	0,0306	0,0306	0,0305	0,0305	0,0305	0,0305	0,0305
0,3	0,0461	0,0461	0,0461	0,0460	0,0460	0,0460	0,0459	0,0459	0,0459	0,0458	0,0458	0,0458	0,0458	0,0458	0,0458
0,4	0,0615	0,0615	0,0614	0,0615	0,0615	0,0615	0,0615	0,0615	0,0615	0,0614	0,0614	0,0614	0,0614	0,0614	0,0614
0,5	0,0769	0,0769	0,0768	0,0767	0,0767	0,0766	0,0766	0,0765	0,0765	0,0764	0,0764	0,0764	0,0764	0,0764	0,0764
0,6	0,0923	0,0923	0,0922	0,0921	0,0920	0,0919	0,0919	0,0918	0,0918	0,0917	0,0917	0,0916	0,0916	0,0916	0,0916
0,7	0,1077	0,1076	0,1075	0,1074	0,1073	0,1072	0,1072	0,1071	0,1071	0,1070	0,1070	0,1069	0,1068	0,1068	0,1068
0,8	0,1231	0,1230	0,1229	0,1228	0,1227	0,1226	0,1226	0,1224	0,1224	0,1223	0,1223	0,1222	0,1222	0,1221	0,1221
0,9	0,1385	0,1384	0,1383	0,1381	0,1380	0,1379	0,1379	0,1377	0,1377	0,1376	0,1376	0,1375	0,1374	0,1374	0,1374
1	0,1539	0,1539	0,1537	0,1535	0,1534	0,1532	0,1532	0,1531	0,1531	0,1529	0,1529	0,1528	0,1526	0,1526	0,1526
2	0,3079	0,3076	0,3074	0,3071	0,3068	0,3065	0,3065	0,3062	0,3062	0,3059	0,3059	0,3056	0,3053	0,3053	0,3053
3	0,4619	0,4615	0,4611	0,4606	0,4602	0,4597	0,4597	0,4593	0,4593	0,4589	0,4589	0,4584	0,4580	0,4580	0,4580
4	0,6159	0,6153	0,6148	0,6142	0,6136	0,6130	0,6124	0,6124	0,6119	0,6119	0,6119	0,6113	0,6107	0,6107	0,6107
5	0,7699	0,7692	0,7685	0,7677	0,7670	0,7665	0,7665	0,7655	0,7649	0,7649	0,7649	0,7644	0,7634	0,7634	0,7634
6	0,9239	0,9230	0,9222	0,9223	0,9204	0,9195	0,9186	0,9186	0,9178	0,9178	0,9178	0,9169	0,9160	0,9160	0,9160
7	1,0779	1,0768	1,0759	1,0748	1,0738	1,0728	1,0717	1,0717	1,0708	1,0708	1,0708	1,0698	1,0687	1,0687	1,0687
8	1,2319	1,2307	1,2296	1,2284	1,2272	1,2260	1,2248	1,2238	1,2228	1,2228	1,2228	1,2220	1,2214	1,2214	1,2214
9	1,3859	1,3845	1,3833	1,3819	1,3806	1,3793	1,3779	1,3779	1,3768	1,3768	1,3768	1,3754	1,3741	1,3741	1,3741
10	1,5399	1,5384	1,5371	1,5355	1,5344	1,5332	1,5319	1,5319	1,5299	1,5299	1,5299	1,5286	1,5274	1,5274	1,5274
20	3,079	3,076	3,074	3,071	3,068	3,065	3,062	3,062	3,059	3,059	3,059	3,056	3,053	3,053	3,053
30	4,619	4,615	4,611	4,606	4,602	4,597	4,593	4,589	4,589	4,589	4,589	4,584	4,580	4,580	4,580
40	6,159	6,155	6,148	6,142	6,136	6,130	6,124	6,124	6,119	6,119	6,119	6,113	6,107	6,107	6,107
50	7,699	7,692	7,685	7,677	7,670	7,663	7,655	7,655	7,649	7,649	7,649	7,641	7,634	7,634	7,634
60	9,239	9,230	9,222	9,215	9,204	9,195	9,186	9,186	9,178	9,178	9,178	9,169	9,160	9,160	9,160
70	10,779	10,768	10,759	10,748	10,738	10,728	10,717	10,717	10,708	10,708	10,708	10,698	10,687	10,687	10,687
80	12,319	12,307	12,296	12,284	12,272	12,260	12,248	12,248	12,238	12,238	12,238	12,226	12,214	12,214	12,214
90	13,859	13,845	13,833	13,819	13,806	13,793	13,779	13,779	13,768	13,768	13,768	13,754	13,741	13,741	13,741
100	15,399	15,384	15,370	15,355	15,340	15,326	15,311	15,311	15,298	15,298	15,298	15,283	15,268	15,268	15,268

SUCRE DE BETTERAVES.

Degrés du saccharimètre Laurent	Densités de 1062 à 1071										Degrés du saccharimètre Laurent
	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	
	GRAMMES DE SUCRE DANS 100 GRAMMES DE JUS										
0,1	0,0152	0,0152	0,0152	0,0152	0,0151	0,0151	0,0151	0,0151	0,0151	0,0151	0,1
0,2	0,0305	0,0304	0,0304	0,0304	0,0305	0,0305	0,0305	0,0305	0,0302	0,0302	0,2
0,3	0,0457	0,0457	0,0456	0,0456	0,0455	0,0455	0,0455	0,0454	0,0454	0,0453	0,3
0,4	0,0610	0,0609	0,0609	0,0608	0,0607	0,0607	0,0606	0,0606	0,0605	0,0605	0,4
0,5	0,0762	0,0761	0,0761	0,0760	0,0759	0,0759	0,0758	0,0757	0,0757	0,0756	0,5
0,6	0,0915	0,0914	0,0913	0,0912	0,0911	0,0910	0,0910	0,0909	0,0908	0,0907	0,6
0,7	0,1067	0,1066	0,1065	0,1064	0,1063	0,1062	0,1061	0,1060	0,1058	0,1058	0,7
0,8	0,1220	0,1219	0,1218	0,1218	0,1215	0,1214	0,1212	0,1212	0,1211	0,1210	0,8
0,9	0,1372	0,1371	0,1370	0,1368	0,1367	0,1366	0,1365	0,1365	0,1362	0,1361	0,9
1	0,1525	0,1523	0,1522	0,1521	0,1519	0,1518	0,1516	0,1515	0,1514	0,1512	1
2	0,3050	0,3047	0,3045	0,3042	0,3039	0,3036	0,3035	0,3030	0,3028	0,3025	2
3	0,4576	0,4571	0,4567	0,4565	0,4558	0,4554	0,4550	0,4546	0,4542	0,4537	3
4	0,6101	0,6095	0,6090	0,6084	0,6078	0,6072	0,6067	0,6061	0,6056	0,6050	4
5	0,7627	0,7619	0,7612	0,7605	0,7598	0,7591	0,7584	0,7577	0,7570	0,7565	5
6	0,9152	0,9143	0,9135	0,9126	0,9117	0,9109	0,9100	0,9092	0,9084	0,9075	6
7	1,0677	1,0667	1,0657	1,0647	1,0637	1,0627	1,0617	1,0607	1,0598	1,0588	7
8	1,2203	1,2190	1,2180	1,2168	1,2156	1,2145	1,2134	1,2125	1,2112	1,2100	8
9	1,3728	1,3715	1,3702	1,3689	1,3676	1,3665	1,3651	1,3638	1,3626	1,3615	9
10	1,525	1,523	1,522	1,521	1,519	1,518	1,516	1,515	1,514	1,512	10
20	3,050	3,047	3,045	3,042	3,039	3,036	3,033	3,030	3,028	3,025	20
30	4,576	4,571	4,567	4,565	4,558	4,554	4,550	4,546	4,542	4,537	30
40	6,101	6,095	6,090	6,084	6,078	6,072	6,067	6,061	6,056	6,050	40
50	7,627	7,619	7,612	7,605	7,598	7,591	7,584	7,577	7,570	7,565	50
60	9,152	9,145	9,135	9,126	9,117	9,109	9,100	9,092	9,084	9,075	60
70	10,677	10,667	10,657	10,647	10,637	10,627	10,617	10,607	10,598	10,588	70
80	12,203	12,190	12,180	12,168	12,156	12,145	12,134	12,125	12,112	12,100	80
90	13,728	13,715	13,702	13,689	13,676	13,665	13,651	13,638	13,626	13,615	90
100	15,254	15,239	15,225	15,211	15,196	15,182	15,168	15,154	15,141	15,126	100

L'usage de ces tables est très simple : Un jus traité par l'acétate de plomb et examiné dans un tube de 200 mm. marque, par exemple, 61°; $61 + 6,1 = 67,10$; sa densité est égale à 1,047. On cherche dans la colonne où se trouve inscrite la densité 1,047 les teneurs correspondant à 60°, 7° et 0°,1, et on les additionne :

60	degrés	=	9,283	gr.	de sucre	dans	100	gr.	de jus.
7	—	=	1,083	gr.	—	—	—	—	—
0,1	—	=	0,015	gr.	—	—	—	—	—
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>									
67,1	degrés	=	10,581	gr.	de sucre	dans	100	gr.	de jus.

100 gr. du jus essayé renferment donc 10,581 gr. de sucre].

Dans les tables qui précèdent on n'a pas tenu compte de la variabilité du pouvoir rotatoire de la saccharose (*Tollens* et *Schmidt*, voyez page 684), mais les différences qu'elle occasionne sont faibles et on peut les négliger dans la pratique.

Nous devons aussi faire remarquer que la diminution de volume produite par le précipité plombique rend le résultat un peu trop élevé. Lorsqu'il s'agit d'expériences très exactes, il faut déterminer à plusieurs reprises la grandeur de l'erreur, qui peut aller jusqu'à 0,3 pour 100 de sucre, et en tenir compte. *Scheibler* recommande pour les jus de betteraves, qui ont une teneur moyenne en non-sucre, d'effectuer une correction de 0,17 pour 100 de sucre. Dans la pratique, on néglige généralement cette erreur; les valeurs relatives obtenues n'en sont pas moins comparables entre elles.

Se basant sur ce fait, que le jus de betteraves renferme, avec le sucre, d'autres matières qui exercent une influence sur la lumière polarisée, qui par conséquent sont actives au point de vue optique, on s'est souvent demandé si la polarisation du jus était bien toujours l'expression d'une valeur absolument exacte. Dans l'état actuel de nos connaissances relativement à ces matières, il faut bien avouer que les betteraves contiennent fréquemment des substances actives, qui doivent influencer le résultat obtenu à l'aide du saccharimètre. Parmi les combinaisons découvertes dans le jus de betterave, qui agissent sur le rayon de lumière polarisée, nous devons mentionner : l'asparagine, l'acide aspartique, l'acide malique et leurs sels, l'acide citrique, l'acide oxalique, la dextrine, le sucre interverti, la lévulose, la dextrose, etc. De tous ces corps, sur lesquels nous reviendrons à propos du non-sucre, les betteraves paraissent contenir dans les conditions normales des quantités si faibles qu'en aucune circonstance on n'a à craindre un résultat erroné. Mais il en est autrement avec des betteraves altérées ou non mûres; dans ce cas, les phénomènes de décomposition jouent un rôle si grand et donnent naissance à quelques substances en quantité telle (asparagine, acide arabique, dextrane, sucre interverti), que le résultat de la polarisation devient tout à fait inexact. C'est pourquoi on s'est efforcé de trouver des méthodes, pour éliminer les erreurs résultant de la présence de ces substances. L'acétate de plomb basique, d'ailleurs le meilleur précipitant, ne détruit pas leur action nuisible; et les autres moyens indiqués pour l'élimination de ces combinaisons n'ont aussi été employés qu'avec peu de succès. Dans la méthode par

l'alcool, imaginée récemment par *Sickel* et dont l'usage commence à se répandre dans la pratique, on cherche à détruire d'une manière assez simple toutes ces causes d'erreur.

5^o *Méthode de Sickel*. — *Sickel*¹ a trouvé dans l'alcool absolu un réactif qui, tout en laissant intactes la quantité et l'activité optique du sucre, permet d'éliminer les substances actives qui peuvent aussi se trouver en dissolution dans le jus (non-sucre).

Pour faire une expérience, on pèse la prise d'essai normale (16,35 ou 16,20 gr.) du jus à essayer, on la verse dans un petit ballon de 50 C. C., on ajoute 1 C. C. d'acétate de plomb (densité 1,235 à 1,240), on remplit avec de l'alcool absolu et on agite bien. Le mélange du liquide donne lieu à une contraction (qui, d'après *Sickel*, s'élève à 1 C. C.) et à une élévation de température; on laisse donc refroidir pendant cinq minutes, puis on remplit de nouveau jusqu'au trait de jauge et l'on filtre. Il faut éviter avec le plus grand soin les pertes par évaporation; celles-ci sont cependant peu importantes; elles produisent, d'après *Sickel*, une diminution de volume du liquide de 0,04 pour 100 pour des changements de température de 1^o entre 12 et 22^o. Pour l'examen au polarimètre il faut employer des tubes en laiton, parce que, avec les tubes en verre, le mastic à l'aide duquel sont fixées les montures serait dissous par le liquide alcoolique.

Sickel a fait les observations suivantes relativement aux substances actives autres que le sucre de canne qui peuvent se trouver dans le jus de betterave. Le sucre interverti en solution alcaline, si sa proportion ne dépasse pas 0,5 pour 100, peut être éliminé par une addition d'alcool; la dextrine et la dextrans sont complètement précipitées (ce qui a été aussi observé par *Scheibler*). L'asparagine ne serait soluble que dans 1000 parties d'alcool à 80 pour 100 ou dans 500 parties à 50 pour 100; l'acide aspartique est insoluble dans l'alcool froid (ce qu'ont aussi observé *Plisson et Scheibler*). L'acide arabique, qui est insoluble dans l'alcool, serait précipité à l'état pur en présence d'un troisième corps; enfin les oxalates seraient insolubles dans l'alcool, comme l'a déjà indiqué *Berzelius*. — On a avancé, *Landolt*² notamment, que le sucre de canne en solution alcoolique avait un pouvoir rotatoire un peu plus faible qu'en solution aqueuse, ce qui nuirait à l'exactitude de la méthode de *Sickel*, mais d'après les expériences de ce dernier³ et celles de *Seiffart*⁴ il n'en est pas ainsi, et il résulte d'observations toutes récentes que le pouvoir rotatoire du sucre de canne n'est pas du tout influencé par l'alcool.

On ne peut pas nier que la méthode de *Sickel* soit supérieure en exactitude à celle actuellement en usage; *Scheibler* lui-même, dans son appareil à extraction, se sert de l'alcool pour rendre inactives les substances qui peuvent agir sur la lumière polarisée. *Sickel*⁵ pense qu'il serait tout à fait convenable de combiner l'extraction de *Scheibler* avec sa méthode par l'alcool, mais il considère qu'il vaut mieux, pour rendre inactives toutes les substances composant le non-sucre, employer de l'alcool à 70 ou 74 pour 100, et non, comme le fait *Scheibler*, de l'alcool à 35 ou 40 pour 100.

4^o *Méthode d'Eisfeldt et Föllenius*. — *Eisfeldt et Föllenius*⁶ ont fait connaître une méthode un peu plus compliquée, mais meilleure, que celle qui vient d'être décrite. On chauffe le jus de betterave pendant 10 à 15 minutes au bain-marie avec 2 C. C. de solution demi-normale de cuivre et 2 C. C. d'une lessive normale de sesquicarbonate de sodium; s'il se sépare du protoxyde de cuivre rouge et s'il ne reste plus de cuivre en dissolution, on ajoute encore

¹ *Zeitschrift der Vereins für Rübenzuckerindustrie der deutschen Reiches*, 1877, p. 779.

² *Ibid.*, 1877, p. 799.

³ *Ibid.*, 1879, p. 696.

⁴ *Scheibler's Neue Zeitschrift*, t. III, p. 150.

⁵ *Zeitschrift der Vereins*, 1879, p. 692.

⁶ *Ibid.*, 1877, p. 728.

3 C. C. de chacune des deux solutions; dans le liquide encore chaud on verse en outre 8 C. C. des solutions de cuivre et de soude (en présence de sucre interverti on ajoute encore 5 C. C. de chacune des deux solutions) et on laisse refroidir à la température normale. On neutralise l'hydroxyde alcalin avec 5 C. C. d'acide acétique normal et ensuite on ajoute 10 C. C. de solution d'acétate neutre de plomb (contenant 35 pour 100 de sel cristallisé) et 9 à 11 C. C. de solution demi-normale de ferrocyanure de potassium (afin d'éliminer le cuivre en excès); le liquide est étendu à un volume déterminé, filtré, puis examiné au polarimètre et la teneur en sucre calculée comme à l'ordinaire.

La solution demi-normale de cuivre contient par litre le poids d'une molécule de sulfate de cuivre, exprimé en grammes (124,7 gr. par litre), la solution demi-normale de ferrocyanure de potassium renferme par litre celui d'une molécule de ferrocyanure de potassium (211 gr.). En employant 10 C. C. de solution de sesquicarbonate de sodium, 6,7 C. C. sont nécessaires pour précipiter tout le cuivre de 10 C. C. de la solution de cuivre, et l'excès de 3,3 C. C. est suffisant pour redissoudre l'oxyde qui a pu être précipité par le sucre. D'après les expériences des auteurs, le glucose et le sucre interverti sont détruits, l'asparagine et l'acide aspartique sont transformés en combinaisons sans pouvoir rotatoire; l'acide malique forme avec la solution de cuivre des sels de cuivre basiques insolubles (qui peuvent aussi être séparés par l'acétate de plomb); une solution de gomme de betterave, chauffée avec 10 C. C. de solution de cuivre, donne un volumineux précipité, et après addition d'acide acétique (5 C. C.), de 10 C. C. d'acétate de plomb et d'autant de solution de ferrocyanure de potassium, le liquide filtré est sans influence sur la lumière polarisée. La dextrine, la dextrose, traitées de la même manière, fournissent également des liquides inactifs au point de vue optique. Cette méthode n'a pas encore été introduite dans les laboratoires des fabriques.

Si l'on veut seulement éviter l'erreur due à l'asparagine, il faut suivre la méthode indiquée par *Champion* et *Pellet*¹. [Cette méthode consiste à ajouter au jus 10 pour 100 d'acide acétique, qui jouit de la propriété de détruire complètement le pouvoir rotatoire de l'asparagine.]

Dans la plupart des cas, dès que l'on soupçonne la présence de substances actives dans le jus de betteraves, on doit préférer la méthode de *Sickel* à cause de sa simplicité et de son exactitude suffisante; cependant, dans la pratique, lorsqu'on a affaire à des betteraves normales, on néglige presque partout l'erreur qui peut résulter de la présence de substances étrangères actives.

[5^o *Dosage du sucre par inversion.* — On mesure bien exactement, à l'aide d'une pipette, 10 C.C. de jus, que l'on introduit dans un ballon jaugé de 100 C.C. avec 10 C.C. d'acide sulfurique étendu et environ 50 C.C. d'eau, et l'on fait bouillir pendant 15 à 20 minutes. Au bout de ce temps, le sucre de canne étant transformé en sucre interverti, on cesse de chauffer, on laisse refroidir, on neutralise avec un peu de soude et lorsque la température du liquide est descendue à environ 15°, on remplit le ballon jusqu'au trait de jauge, puis on mélange le liquide par retournement et on le filtre sur un filtre sec en recevant la liqueur dans un vase également sec. On verse ensuite le liquide sucré ainsi obtenu dans une burette graduée et on le fait couler goutte à goutte dans 10 C.C. de liqueur de *Viollette* contenus dans un tube à essais, jusqu'à décoloration de cette liqueur; on procède, en un mot, exactement comme il a été dit à propos du dosage du sucre dans les betteraves (p. 711). Avec le nombre de C.C. employés on calcule comme précédemment la teneur en sucre du jus essayé ou bien on cherche dans la table donnée page 713 la richesse correspondant aux centimètres cubes employés.]

¹ *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVII, p. 327, 1876.

Non-sucre. — La richesse saccharine du jus une fois déterminée, on a l'habitude, dans la pratique, de la multiplier par 0,96 (96 pour 100 représentant généralement la teneur en jus de betteraves), pour savoir quelle est la quantité de sucre réellement contenue dans les betteraves ; quelquefois on préfère faire de nombreuses déterminations de jus afin d'effectuer le calcul à l'aide des valeurs moyennes ainsi trouvées. La teneur en sucre et la teneur en substance sèche (indiquée par l'aréomètre) étant connues, on détermine par simple soustraction les matières étrangères ; la différence entre l'indication de l'aréomètre (convertie en degrés *Balling*) et la richesse en sucre représente le *non-sucre* (voyez page 705). Celui-ci comprend, par conséquent, toutes les substances qui peuvent se trouver en dissolution dans le jus, le sucre excepté. [Mais la notion de la teneur en sucre et de celle en non-sucre n'est pas suffisante pour la comparaison des jus entre eux, c'est le *quotient de pureté* ou *rapport saccharimétrique* qu'il importe de connaître pour que l'on puisse établir cette comparaison ; le quotient de pureté indique, comme on le sait, la quantité de sucre qui se trouve contenue dans 100 parties de substance sèche (voyez page 706), et pour le trouver il suffit de diviser la teneur en sucre du jus multipliée par 100 par les degrés *Balling*, par conséquent

$$\frac{\text{Teneur en sucre} \times 100}{\text{Degrés Balling}} = \text{quotient de pureté.}$$

Un jus marque par exemple $14^{\circ},5$ *Balling* et contient 12,25 pour 100 de sucre ; son quotient de pureté est par suite égal à :

$$\frac{12,25 \times 100}{14,50} = 84,48,$$

c'est-à-dire que dans 100 parties de substance sèche il y a 84,48 parties de sucre et 15,52 parties de non-sucre. Le quotient de pureté, calculé comme il vient d'être dit, n'est qu'apparent, parce que les aréomètres n'indiquent eux-mêmes que la teneur apparente en substances sèches, mais il serait réel si ces substances avaient été déterminées par évaporation du jus à siccité. Dans la pratique, on se contente généralement du quotient apparent, mais lorsqu'il s'agit d'expériences exactes il faut déterminer la teneur réelle en substances sèches.]

Des expériences ont montré que la teneur apparente en substance sèche indiquée par les aréomètres sont toujours trop élevées, et que par suite, en retranchant la richesse en sucre de la teneur apparente en substance sèche, le non-sucre que l'on obtient est lui-même trop élevé. On se rapproche assez de la vérité si l'on multiplie par 0,8 le non-sucre apparent et si l'on calcule ensuite le quotient avec le non-sucre ainsi modifié.

Si l'on veut connaître la pureté réelle du jus, il faut déterminer la teneur en substance sèche par évaporation du jus à siccité. A l'aide d'une baguette de verre on mélange une quantité pesée de jus avec une quantité connue de sable sec, on chauffe d'abord doucement, puis à 100° jusqu'à poids constant. Il est nécessaire de laisser refroidir dans l'exsiccateur et de peser ensuite rapidement, parce que le jus desséché absorbe facilement l'humidité de l'air. La perte de poids représente la teneur centesimale en eau, et en retranchant celle-ci de 100 on a la

substance sèche. Pour préparer le sable destiné à la dessiccation des jus (des masses cuites, des mélasses et en général des substances sucrées), on soumet à la lévigation du sable de rivière, puis on le traite par l'acide chlorhydrique, on le lave, on le dessèche et on le calcine.

Relativement à la *valeur proportionnelle* des jus, voyez page 706.

Dans l'industrie, on divise les substances composant le non-sucre en deux classes : le non-sucre inorganique et le non-sucre organique.

1^o *Non-sucre inorganique*.— Sous le nom de non-sucre inorganique, on désigne le résidu incombustible, qui reste après incinération du jus ; on le nomme aussi *endre*, et on le détermine en évaporant lentement dans une capsule en platine une quantité pesée de jus et carbonisant ensuite avec précaution. Le charbon de jus ne brûle pas complètement (il ne devient pas blanc) ; c'est pourquoi, il est nécessaire de l'épuiser par l'eau bouillante jusqu'à ce que les sels solubles soient éliminés du charbon ; il brûle alors, après dessiccation, rapidement et complètement. On ajoute les eaux de lavage du charbon, on évapore au bain-marie et on calcine, mais pas trop fortement. Après refroidissement on pèse et on calcule la teneur centésimale.

Méthode de Scheibler. — Comme la méthode précédente est toujours longue et compliquée, on se sert souvent dans la pratique de celle de *Scheibler*, qui, tout en conduisant plus rapidement au but, n'est pas tout à fait exacte et ne convient pas lorsque le résidu doit être soumis à un examen ultérieur. — Une quantité pesée de jus est desséchée comme précédemment dans une capsule en platine, la masse épaissie est mélangée avec 5 à 6 gouttes d'acide sulfurique pur et concentré et abandonnée à elle-même dans un lieu chaud. Au bout de quelque temps, on introduit la capsule dans un fourneau à moufle de *Wiesnegg* (fig. 4 ; voyez page 24), puis on chauffe d'abord doucement et ensuite plus fortement, jusqu'à ce que la cendre soit devenue blanche ou rougeâtre, si elle renferme du peroxyde de fer ; en aucun cas elle ne doit être noire ou grise, parce que autrement des particules de charbon incomplètement brûlé s'y trouvent mélangées. Après la pesée, on retranche du poids trouvé $\frac{1}{10}$ (on multiplie ce poids par 0,9) ; cette correction est nécessaire parce que le poids des cendres fournies par incinération sulfurique est supérieure à celui du résidu donné par l'incinération directe.

[Les recherches récentes de *Viолette* ont montré que la diminution de $\frac{1}{10}$ indiquée par *Scheibler* n'est pas suffisante, qu'elle devait être de $\frac{2}{10}$, et c'est ce dernier chiffre qui, en France, est maintenant généralement adopté.]

Lorsque les cendres sont obtenues par la méthode de *Scheibler*, on les désigne sous le nom de *cendres sulfatées*, tandis que lorsqu'elles résultent de l'incinération directe, on les nomme *cendres carbonatées*.

Dans la cendre on trouve du potassium, du sodium, du calcium, du magnésium, du fer et du manganèse combinés aux acides carbonique, phosphorique, sulfurique et silicique, ainsi que du chlorure de potassium et du chlorure de sodium. Les carbonates alcalins (carbonate de potassium et carbonate de sodium) sont en quantité prédominante ; ils proviennent de combinaisons des alcalis avec des acides organiques, qui pendant l'incinération se sont transformées en carbonates. La détermination quantitative des différents éléments de la cendre est

effectuée d'après les méthodes analytiques ordinaires. Au point de vue de la solubilité, ces éléments peuvent être partagés en trois catégories : *a.* éléments solubles dans l'eau ; *b.* éléments insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'acide chlorhydrique, et *c.* éléments insolubles dans l'acide chlorhydrique.

Dans la pratique, on se borne généralement à l'essai de la portion soluble dans l'eau. A cet effet, on titre par un acide normal et on calcule le résultat en carbonate de potassium, ou bien on détermine la teneur en chlore que l'on transforme en chlorure de potassium, bien qu'une grande partie du chlore soit combinée avec le sodium.

2^o *Non-sucre organique.* — L'analyse du non-sucre organique est décrite avec détails à la fin de ce chapitre, page 794.

[**Appendice. Essai du jus de canne à sucre ou vesou.** — Voici, d'après *Commerson et Laugier*, comment on procède à cet essai :

Après avoir éliminé, par filtration sur une toile, les particules solides que le jus de canne tient toujours en suspension, on détermine la *teneur en matière sèche* par dessiccation ou à l'aide de l'aéromètre. Il est convenable de toujours effectuer l'essai aréométrique à la température de 25° et en se servant d'un instrument portant les degrés 6 à 13 divisés en dixièmes (*Icery*).

On dose le *sucre* au moyen du polarimètre, après traitement du jus par l'acétate de plomb basique et addition subséquente de sulfate de sodium, mais en employant moins d'acétate que pour le jus de betteraves. Si le vesou renferme beaucoup de sucre réducteur (sucre incristallisable, *glucose*), la détermination polarimétrique donne des résultats inexacts. On procède alors de la manière suivante : on commence par doser le sucre réducteur par la liqueur de *Violette*, puis on intervertit le sucre de canne dans un volume mesuré du jus ; on fait un second dosage avec la solution alcaline du cuivre (voy. p. 659). Du second résultat obtenu on retranche ensuite le premier, et la différence, multipliée par 0,95, donne le sucre de canne contenu dans le jus.

Le jus de canne s'altérant avec une grande rapidité, les essais devront être faits immédiatement après l'extraction. Si cependant on est obligé de conserver le jus pendant un certain temps, il faut avoir soin de le filtrer sur du papier, afin d'éliminer toutes les particules en suspension. Le vesou ainsi filtré peut se conserver pendant 24 heures sans altération. Mais dans le cas où on voudrait le conserver pendant un temps plus long, pendant 48 heures par exemple, il faudrait, avant la filtration, le faire bouillir rapidement, afin de coaguler les substances albumineuses, et étendre ensuite avec de l'eau au volume primitif.

La proportion de la *endre* est déterminée par incinération sulfurique, et il est convenable, pour les essais de contrôle pendant le cours de la fabrication, de fixer, par des dosages effectués sur le même jus avec et sans acide, un coefficient de correction.

Pour la comparaison des jus, c'est le *quotient incristallisable* qui est le plus important. On l'obtient en divisant par le sucre de canne le sucre réducteur multiplié par 100.]

Résidus de l'extraction des jus. — Suivant la méthode employée pour l'extraction des jus, les résidus renferment une quantité plus ou moins grande de jus très étendu renfermant du sucre. Comme cette quantité échappe à la fabrication,

un contrôle fréquent est nécessaire pour empêcher les pertes qui en résultent de devenir trop grandes.

Dans la fabrique on effectue la détermination de la *teneur en sucre*, dont la notion est ce qu'il y a de plus important, tandis que la valeur des résidus considérés comme aliments pour le bétail est le plus souvent déterminée en dehors de la sucrerie. Souvent aussi on dose l'eau des résidus en les desséchant avec précaution suivant la méthode indiquée précédemment.

Bien que le *dosage de l'azote* ne soit pas effectué couramment dans les laboratoires des sucreries, on doit cependant le faire, lorsqu'on veut connaître la valeur nutritive, c'est-à-dire la teneur en albuminates. A cet effet, on brûle avec de la chaux sodée, d'après la méthode de *Will et Varventrapp*, la matière tout à fait sèche et réduite en poudre fine (voy. p. 508, et *Frésenius*, Analyse quantitative). La quantité d'azote trouvée, multipliée par le facteur 6,25, donne les albuminates.

Teneur en sucre. — On détermine la teneur en sucre par polarisation ou par inversion. La dernière méthode est fréquemment employée, parce que pour un grand nombre de chimistes la polarisation donne des résultats inexacts avec des quantités de sucre aussi faibles, mais dans tous les cas l'inversion offre l'inconvénient sur lequel on a déjà appelé l'attention à propos du dosage du glucose. On procède comme à l'ordinaire ou, ce qui est préférable, on dose le cuivre précipité directement ou par différence (voy. p. 714).

1^o Résidus de la diffusion (et du procédé par macération). — Les cossettes sont divisées à l'aide d'un hache-viande ou mieux encore à l'aide de la râpe centrifuge de *Le Docte* (voy. p. 733) et la pulpe est soumise à une pression énergique dans l'une des presses décrites précédemment (page 704). Le jus obtenu, préalablement clarifié, est examiné au polarimètre.

[A cet effet, 100 C. C. sont mélangés, dans le ballon jaugé de 100 et 110 C. C., avec 10 C. C. de tannin et d'acétate de plomb (voyez p. 734) et, si c'est nécessaire, on ajoute quelques gouttes de solution de sulfate de sodium, afin de faciliter la clarification; on filtre, et si le liquide reste encore louche, on l'éclaircit avec une goutte d'acide acétique, enfin on polarise. Les degrés lus, augmentés de $\frac{1}{10}$ et multipliés par 0,162, représentent la teneur en sucre pour 100 C. C. de jus (la table de la page 755 donne immédiatement sans calcul la richesse saccharine correspondant aux degrés marqués par le jus).

L'observation polarimétrique d'un jus aussi pauvre en sucre que celui fourni par les cossettes diffusées est sujette à des erreurs, qui peuvent s'élever jusqu'à un quart de degré et au delà. Pour se mettre à l'abri de ces erreurs, il est convenable de concentrer le liquide avant la clarification ou bien de faire l'observation saccharimétrique dans un tube de 400 ou 500 mm.

La concentration doit être faite aussi rapidement que possible, afin d'éviter l'altération du sucre. On chauffe le liquide, sans jamais le faire bouillir, dans une capsule à fond plat, jusqu'à ce qu'il soit réduit au quart ou au cinquième de son volume primitif, et si l'opération se prolongeait par trop on ferait bien d'ajouter au jus quelques gouttes d'une lessive de potasse; dans ce cas, il ne faudrait pas manquer, avant le traitement par l'acétate de plomb, d'aciduler un peu par l'acide acétique. Les degrés saccharimétriques marqués par le jus évaporé doivent, on le comprend, être divisés par 4 ou par 5, suivant que la concentration a été

poussée au quart ou cinquième. On arrive bien plus rapidement et aussi sûrement au but, en se servant pour l'examen polarimétrique d'un tube de 400 ou 500 mm.; le saccharimètre *Laurent* (grand modèle) permet l'usage de pareils tubes (voyez p. 655); avec le jus clarifié comme il a été dit plus haut, l'observation est très nette malgré la plus grande épaisseur du liquide traversé par les rayons lumineux. En divisant le degré lu sur le saccharimètre par 2 ou 2,5, suivant la longueur du tube employé, on a le degré réel du jus. En observant le liquide concentré dans un tube 400 ou 500 mm., on obtient un résultat encore plus exact.

Pour doser le sucre par *inversion*, on mesure, dans un flacon jaugé à 100 et 110 C. C., 100 C. C. du jus extrait comme il est dit plus haut, on clarifie avec de l'acétate basique de plomb, on précipite le plomb en excès avec une solution de sulfate de sodium, puis on remplit le ballon avec de l'eau distillée jusqu'à 110 C. C., on mélange par retournement et l'on filtre. Du liquide ainsi préparé on mesure exactement 11 C. C. (10 de jus), que l'on introduit dans un ballon jaugé de 100 C. C. avec 10 C. C. d'acide sulfurique étendu et environ 50 C. C. d'eau et l'on fait bouillir pendant 15 à 20 minutes; on laisse refroidir à environ 15°, on neutralise avec de la soude et on remplit le ballon jusqu'au trait de jauge; on mélange bien, on filtre et on détermine combien il faut du liquide filtré pour réduire complètement 10 C. C. de liqueur de *Viollette*. On calcule ensuite comme il a été dit page 712, la teneur en sucre du jus essayé. La teneur en sucre des résidus est souvent déterminée par dosage direct ou par différence du cuivre précipité par un volume déterminé de jus bouilli avec un volume mesuré de solution de *Fehling* ou de *Viollette*; voy. p. 714.]

Une fois que l'on connaît la richesse en sucre du jus, il faut, pour avoir celle des cossettes, déterminer la teneur en jus de celles-ci. Mais comme on admet généralement que cette teneur est égale à 95 p. 100, il suffit de multiplier le résultat de la polarisation par 0,95.

[La méthode de dosage du sucre dans les betteraves indiquée par *Stammer* (voy. p. 710) peut être également appliquée aux cossettes épuisées par la diffusion, et elle constitue, d'après ce chimiste, le moyen le plus sûr pour contrôler le travail d'extraction, les procédés qui viennent d'être décrits donnant généralement des résultats beaucoup trop faibles.]

2° *Eaux de déchet de la diffusion*. — Les eaux, qu'on laisse écouler des diffuseurs ou des vases à macération avant d'en retirer les cossettes épuisées, sont polarisées de suite ou après avoir été concentrées au quart ou au cinquième de leur volume primitif. Dans le premier cas, il est convenable d'observer ces liquides dans un tube de 400 ou 500 mm., après clarification. On procède en un mot pour le dosage du sucre dans ces résidus exactement comme il a été dit à propos du jus provenant des cossettes diffusées. Le dosage peut également être effectué par *inversion* (voyez plus haut).

Suivant la méthode employée, les eaux de déchet représentent 10 à 130 pour 100 du poids des betteraves; en général, elles ne doivent pas contenir plus de 0,2 pour 100 de sucre. Dans la diffusion et la macération la quantité des résidus s'élève à environ 85 pour 100 du poids des betteraves; il est d'usage dans les fabriques de rapporter aux betteraves la perte en sucre que l'on éprouve dans l'extraction du

jus. On obtient le chiffre représentant cette perte, en multipliant la quantité du sucre des cossettes par 0,85, ou encore plus simplement en multipliant la polarisation effective du jus des cossettes par 0,80. Dans la diffusion, la perte par les cossettes ne doit pas en général dépasser 0,3 à 0,4 pour 100 du poids des betteraves.

3° *Résidus provenant de l'extraction du jus par les presses* (presses hydrauliques, presses continues, filtres-presses de *Hoppe*, etc.). — Pour essayer ces résidus, on en pèse exactement 100 gr. dans un gobelet de verre préalablement taré avec une baguette de verre et l'on ajoute une quantité d'eau suffisante pour qu'après agitation avec la baguette de verre, il se produise une bouillie assez claire. On laisse digérer pendant quelques minutes au bain-marie, et après refroidissement on constate la quantité d'eau ajoutée; la bouillie obtenue est ensuite pressée. [A cet effet, on la verse dans un petit sac en toile fine, placé dans un entonnoir au-dessus du vase destiné à recevoir le liquide exprimé; on laisse égoutter le sac quelques instants, puis on le porte sous une presse, où on le soumet à une pression de plus en plus forte. On clarifie 100 C. C. du jus bien mélangé et concentré ou non par évaporation, et l'on polarise dans un tube de 200 ou mieux de 400 ou 500 mm.; voyez plus haut, Résidus de la diffusion. — La teneur en sucre peut également être déterminée par inversion, en suivant exactement les indications données à propos des résidus de la diffusion. On peut aussi se servir dans le même but de la méthode de *Stammer*; voy. plus haut et p. 740.]

La teneur en sucre trouvée se rapporte non seulement à l'eau ajoutée, mais encore à l'eau contenue dans les résidus. Pour la détermination du sucre, il est par conséquent nécessaire de connaître aussi la teneur en eau, que l'on trouve par simple dessiccation à 100—110°. La teneur en eau est ajoutée à la quantité d'eau mélangée avec le résidu. Si, par exemple, on ajoute 500 gr. d'eau à 100 gr. de pulpe pressée offrant une teneur en eau de 72,5 pour 100, la quantité totale du jus sera par conséquent égale à 572,5 gr.; si, toutes les corrections effectuées, on trouve pour le jus 4,7 degrés polarimétriques, ce qui correspond à une teneur en sucre de 0,7614 pour 100 C. C. ($4,7 \times 0,162$), il y aura dans la pulpe épuisée

$$\frac{0,7614 \times 572,5}{100} = 4,36 \text{ pour 100 de sucre.}$$

Si maintenant le procédé employé pour l'extraction du jus a donné un résidu égal à 20,3 pour 100 du poids des betteraves, on perd avec ce procédé $\frac{4,36 \times 20,3}{100} = 0,885$ pour 100 de sucre rapporté aux betteraves. La perte en sucre rapportée aux betteraves varie avec les différentes méthodes: elle s'élève avec les presses hydrauliques à 0,8 — 1,5 pour 100 (si le résidu est pressé deux fois, la perte est de 0,7 à 1,0 pour 100); avec les différentes presses continues elle oscille entre 0,5 et 1,3 pour 100, avec les filtres-presses de *Hoppe* elle s'élève à 0,3 à 0,6 pour 100.

[La prise d'échantillon des résidus des presses doit être faite avec le plus grand soin. Pour la pulpe sortant des presses hydrauliques on coupe un quart de 3 ou 4 tourteaux, de façon à avoir une proportion exacte entre le centre et les bords, qui sont plus humides et plus riches en sucre. Si le jus est extrait à l'aide des presses continues, on prend des échantillons à des intervalles réguliers, toutes les dix minutes par exemple. On mélange bien exactement les échantillons, en ayant soin de rejeter les semelles, qui feraient trouver un résultat trop élevé.]

Lorsque les résidus qu'il s'agit d'essayer ne sont pas humides et frais, mais desséchés (la teneur en sucre de ces derniers diminue très rapidement par décomposition et fermentation), il est nécessaire de connaître leur teneur moyenne en eau. Si, par exemple, cette teneur est égale à 70 pour 100, il ne faudra peser pour l'essai que 30 gr. au lieu de 100 (100—70) des résidus, si l'on veut que le résultat se rapporte à la substance primitive.

[**Appendice. Essai des bagasses.** — On dose d'abord l'eau par dessiccation ; soit 32 pour 100 la quantité trouvée. Cela fait, on triture aussi finement que possible dans un mortier un poids déterminé de bagasse et on traite la pulpe par un poids égal d'eau bouillante; on presse la masse et dans le jus obtenu on dose le sucre. La quantité trouvée pour 100 de jus, multipliée par 1,32, donne la teneur centésimale en sucre de la bagasse. Le sucre contenu dans la bagasse s'altérant avec une grande rapidité, il est préférable de doser le sucre de canne par inversion, bien que le résultat ainsi obtenu soit toujours un peu trop fort, parce que les cannes renferment toujours un peu de sucre réducteur; mais comme cet essai est surtout fait en vue de savoir si les bagasses ne retiennent pas trop de sucre de canne, il vaut mieux être en dessus qu'en dessous de la réalité. (*Commerson et Laugier.*)]

Défécation et saturation. Lait de chaux. — Les jus sont déféqués avec de l'hydroxyde de calcium. On a déjà indiqué, à propos des matières premières accessoires (Chaux, page 720), quelles sont les qualités que doit présenter cette matière et à quels essais elle doit être soumise. La chaux est ordinairement employée sous forme de lait.

{La teneur en oxyde de calcium du lait de chaux s'élève généralement à 20 kgr. par hectolitre (procédé par double carbonatation). Comme les différentes chaux, suivant qu'elles sont plus ou moins grasses, donnent des laits plus ou moins épais et de densités variables pour une même richesse en chaux, on ne peut se servir utilement d'un aréomètre, pour reconnaître si un lait de chaux offre la teneur voulue, que lorsqu'on a constaté par un titrage à quelle richesse en chaux réelle correspond la densité d'un lait de chaux donné.

Pour titrer le lait de chaux on peut se servir du procédé de *Scheibler*, décrit précédemment à propos de la chaux (page 720). Le liquide ayant été agité avec soin, on en mesure 10 C. C. que l'on fait couler dans un ballon d'un demi-litre, puis on verse dans ce vase 250 C. C. environ d'eau distillée, dans laquelle on a fait dissoudre 50 gr. de sucre raffiné, et on mélange bien en agitant le ballon. On verse ensuite le liquide sur un filtre disposé dans un entonnoir placé sur un autre ballon d'un litre, en ayant soin de retourner sur le filtre les premières portions de liquide qui passent généralement troubles. On lave le premier ballon avec de l'eau distillée, que l'on verse ensuite sur le filtre; enfin, lorsque la filtration est terminée, on lave bien le filtre avec de l'eau pure. Le liquide clair ainsi obtenu, qui renferme, sous forme de sucrate, toute la chaux des 10 C. C. de lait, est ensuite titré avec une solution d'acide sulfurique, dont 1 C. C. = 0,10 gr. de chaux¹.

¹ [Pour obtenir cette solution, qu'on peut du reste se procurer dans le commerce, on pèse 175 gr. d'acide sulfurique monohydraté et l'on ajoute une quantité d'eau distillée suffisante pour faire le volume de 1 litre.]

Exemple : On a employé, par exemple, pour le titrage, 21,3 C. C. d'acide sulfurique ; les 10 C. C. de lait de chaux pris pour l'essai contiennent par suite :

$$21,3 \times 0,10 = 2,13 \text{ gr. de chaux,}$$

ce qui fait par hectolitre :

$$2,13 \times 10000 = 21300 \text{ gr.} = 21 \text{ kilog. } 500.$$

Le lait essayé doit donc être étendu avec un peu d'eau pour être ramené au titre de 20 kilogr. par hectolitre. Si au contraire on avait trouvé un titre inférieur à 20 kilogrammes, il faudrait ajouter un peu de chaux. Il est facile de déterminer par le calcul les quantités d'eau ou de chaux nécessaires pour rétablir le titre voulu.

Une fois la teneur en chaux réelle constatée, on prend la densité du lait au moyen du *pèse-lait de chaux*, qui n'est autre chose qu'un aréomètre de Baumé gradué spécialement pour cet usage. Ayant ainsi déterminé le rapport entre le titre et la densité du lait donné par la chaux ordinairement employée dans la fabrique, on peut se servir avec avantage de cet instrument pour vérifier, quand on le juge nécessaire, la richesse des laits de chaux.]

Suivant *Mategezek*, un hectolitre de lait de chaux contient les quantités suivantes de chaux aux différents degrés Baumé :

DEGRÉS BAUMÉ	CHAUX dans 1 hectolitre de lait	DEGRÉS BAUMÉ	CHAUX dans 1 hectolitre de lait	DEGRÉS BAUMÉ	CHAUX dans 1 hectolitre de lait
10	13,5 k ^g	17	19,8 k ^g	24	25,3 k ^g
11	14,2	18	20,9	25	25,8
12	15,2	19	21,6	26	26,3
13	16,1	20	22,4	27	26,7
14	17,0	21	23,3	28	27,0
15	18,0	22	24,0	29	27,4
16	18,9	23	24,7	30	27,7

Gaz de saturation. — Le jus chaulé est traité par le gaz de saturation, afin d'en précipiter la chaux. L'élément le plus important du gaz de saturation des fabriques de sucre est l'acide carbonique, qui s'y trouve avec de grandes quantités d'air atmosphérique, et parfois aussi avec un peu d'oxyde de carbone et d'acide sulfureux ou d'hydrogène sulfuré. Le gaz est d'autant meilleur qu'il est plus pur et plus riche en acide carbonique. C'est pourquoi il est nécessaire d'y rechercher la présence de ces gaz. L'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré ne peuvent pas, on le comprend, exister tous les deux en même temps dans le gaz de saturation.

Hydrogène sulfuré et acide sulfureux. — Pour découvrir l'acide sulfureux, on se sert de papier d'iodure d'amidon, qui en présence de ce gaz perd sa couleur bleue. On découvre l'hydrogène sulfuré à l'aide de papier de plomb, qui est noirci par ce gaz par suite de la formation de sulfure de plomb.

Acide carbonique. — La valeur du gaz de saturation dépend de sa teneur en acide carbonique, qui peut varier beaucoup suivant le mode de préparation et la disposition de l'appareil employé pour celle-ci.

[C'est ordinairement le gaz qui se dégage du four où l'on prépare la chaux que l'on emploie comme gaz de saturation. Lorsque la marche du four s'effectue dans de bonnes conditions, ce gaz contient jusqu'à 35 pour 100 d'acide carbonique en volume; mais le plus souvent cette teneur oscille entre 25 et 30 pour 100, et il est nécessaire de faire en sorte que la proportion de ce gaz ne descende pas au-dessous de 25 pour 100, en détruisant les causes qui peuvent produire cet appauvrissement. Celui-ci peut être dû à la formation d'oxyde de carbone, par suite d'une combustion incomplète du coke dans les foyers, dont les grilles seraient obstruées, ou d'une trop forte proportion de coke dans le chargement avec le calcaire ou bien encore d'un engorgement de la pierre dans le four. Des entrées d'air par des joints mal faits ou dérangés ou une trop grande quantité d'eau froide circulant dans le laveur produisent aussi un abaissement de la teneur en acide carbonique. Il est donc important de vérifier de temps en temps la teneur du gaz de saturation en acide carbonique.]

Dans ce but, on absorbe complètement l'acide carbonique par une lessive de potasse dans un volume mesuré du mélange gazeux à essayer. La diminution de volume fait connaître directement la quantité de l'acide carbonique.

Pour faire l'expérience, on prend un tube de verre divisé en 50 ou 100 degrés et d'un diamètre intérieur de 15 millimètres environ, on le remplit avec de l'eau et on le renverse dans un vase contenant de l'eau (cuve pneumatique). Maintenant, on remplit le tube sous l'eau avec le gaz de saturation, en y faisant arriver une quantité quelconque du gaz (50 ou 100 divisions). On peut se servir dans ce but d'un tube de verre en S, qui communique avec un ballon en caoutchouc, dans lequel se trouve le gaz de saturation. Pour remplir le ballon, on le met en communication avec la conduite¹ qui l'amène du four à chaux, puis on l'empli et le vide alternativement, de façon qu'à la fin il reste plein de gaz sans mélange d'air atmosphérique; on le ferme avec une pince à vis et on le fait communiquer avec le tube en S. Après avoir rempli sous l'eau le tube gradué avec le gaz, on y fait passer un petit morceau d'hydroxyde de potassium et on le ferme sous l'eau avec un dé en caoutchouc contenant 1 ou 2 C. C. d'eau, on retire le tube de l'eau, on l'agite plusieurs fois, en prenant bien soin de ne pas l'échauffer, on le remet dans l'eau, dès que l'on est sûr que l'absorption est complète et maintenant on retire lentement le dé sous l'eau. Un volume d'eau correspondant à la quantité d'acide carbonique absorbée pénètre dans le tube, et si le tube est divisé en 100 degrés, la diminution de volume (exprimée en degrés) fait connaître immédiatement la teneur centésimale du gaz en acide carbonique.

L'eau de la cuve sous laquelle on opère peut être de l'eau ordinaire, seulement il faut qu'elle ait été préalablement complètement saturée par l'acide carbonique, afin qu'elle n'en absorbe pas pendant l'expérience. L'eau saturée de sel

¹ [La conduite est munie dans ce but d'un robinet placé entre la pompe à acide carbonique et les chaudières à défécation ou à carbonatation.]

marin, que l'on a proposée fréquemment, n'est pas convenable, parce qu'elle absorbe encore de grandes quantités d'acide carbonique.

a. *Appareil de Stammer.* — *Stammer* a décrit, dans son *Traité de la fabrication du sucre*, un appareil très simple pour l'analyse du gaz de saturation ; cet appareil est représenté par les figures 191 et 192. Il consiste en un tube de verre calibré de 15 millimètres de diamètre et divisé de bas en haut en 50 parties égales (50 C. C.); il est ouvert inférieurement et son extrémité supérieure, étirée en pointe, est fermée au moyen d'un robinet. Après l'avoir rempli avec de l'eau, on le renverse

dans un vase contenant de l'eau (fig. 192), puis on adapte sur la pointe un tube en caoutchouc et, ouvrant le robinet, on y fait arriver le gaz de saturation, qu'on laisse passer pendant quelques minutes à travers le tube et l'eau dans laquelle celui-ci est plongé. Quand le courant gazeux a traversé suffisamment l'appareil, on ferme le robinet, on enlève le tube en caoutchouc, et, si le gaz a été pris directement sur la conduite (sans l'emploi du ballon indiqué plus haut), on attend quelques instants pour que le tube et son contenu



Fig. 191.

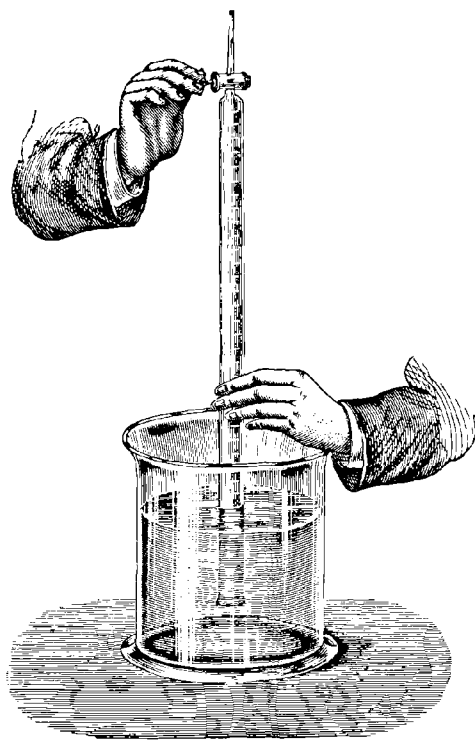


Fig. 192.

Appareil de Stammer pour l'essai du gaz de saturation.

reviennent à la température ordinaire. On donne ensuite à l'appareil une position telle que le niveau de l'eau extérieure corresponde au zéro de la graduation, et on ouvre un instant le robinet pour faire monter le liquide intérieur au même point. On a alors dans le tube exactement 50 C. C. de gaz, sans aucune pression. On procède maintenant exactement comme il a été dit précédemment, et, après avoir fait coïncider les niveaux intérieur et extérieur, on lit le nombre qui correspond au niveau du liquide extérieur ; ce nombre multiplié par 2 indique la teneur centésimale en acide carbonique du gaz de saturation.

[Après avoir absorbé l'acide carbonique au moyen de la potasse, on peut, si

on le juge nécessaire, déterminer aussi la proportion de l'oxygène et de l'oxyde de carbone. Pour doser l'oxygène, on introduit dans le tube un morceau de papier à filtrer imprégné d'une solution d'acide pyrogallique, qui a la propriété d'absorber ce gaz, et on agite ; après avoir ramené l'égalité des niveaux, on lit sur la graduation la hauteur à laquelle se trouve l'eau. Le chiffre observé, multiplié par 2, donne, après déduction du volume de l'acide carbonique, la teneur centésimale en oxygène. Enfin, pour déterminer la proportion de l'oxyde de carbone, on prend un nouvel échantillon du gaz et on fait passer dans le tube une boulette de papier à filtre imprégnée de perchlorure de cuivre additionné d'un peu d'acide chlorhydrique. L'oxyde de carbone est alors absorbé et sa quantité est indiquée par la diminution de volume résultant de cette absorption.

b. *Appareil de L. Possoz.* — L'appareil de *Possoz*, employé depuis plusieurs années dans un grand nombre de fabriques, est représenté par la figure 195. Il se compose de trois parties essentielles : 1° une éprouvette graduée A ; 2° un tube de verre B, adapté à la partie supérieure de A au moyen d'un tube en caoutchouc, qui peut être fermé avec la pince E ; et 3° un tube en caoutchouc F, muni également d'une pince D et communiquant avec le vase R contenant de l'eau. Le tout est renfermé dans une boîte spéciale, qu'on place contre un mur ou sur une table.

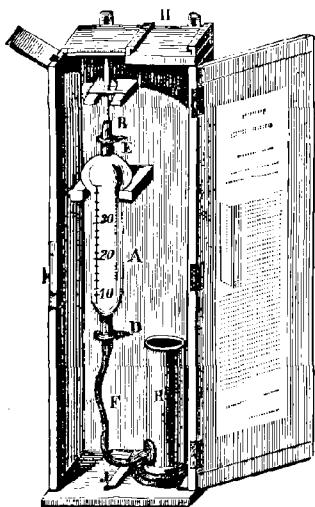


Fig. 195. Appareil de Possoz pour l'essai du gaz de saturation.

Pour faire un essai avec cet appareil, on commence par chasser l'air qu'il renferme, en remplissant avec de l'eau l'éprouvette A, ainsi que le tube B ; à cet effet, on place le vase R sur la boîte dans la rainure H, on enlève le bouchon de caoutchouc qui ferme le tube B, puis on ouvre les pinces D et E. Par suite de la différence de niveau, l'eau contenue dans le vase R se précipite dans l'éprouvette et dans le tube B et les remplit ; on joint alors ce dernier avec le tuyau de caoutchouc amenant

le gaz à essayer, en ayant soin, avant de faire la jonction, de laisser passer par ce tuyau assez de gaz pour en expulser complètement celui qu'il contenait. Cela fait, on abaisse le vase R pour le replacer dans la rainure J ; l'eau contenue en A et B, chassée par le gaz, s'écoule alors en R. Comme le contact de l'eau appauvrit le gaz en acide carbonique, il faut, pour avoir un échantillon exact du gaz à essayer, laisser perdre la première portion, c'est-à-dire faire passer le courant gazeux pendant quelques instants à travers l'appareil. Lorsque l'échantillon du gaz a été ainsi pris, on ferme les pinces D et E, on enlève ensuite la conduite en caoutchouc, puis on remplit le tube B avec une solution de soude caustique et on le ferme avec un bouchon. Ouvrant la pince E, la solution alcaline tombe dans l'éprouvette A ; on prend celle-ci d'une main et le tube B de l'autre, puis on secoue fortement (en comptant, par exemple, 100 coups d'agitation), on remet l'éprouvette en place, puis on ouvre la pince D.

On observe alors qu'une certaine quantité de l'eau du vase R monte dans l'éprouvette A, par suite de la diminution de volume éprouvée par le gaz, dont l'acide carbonique a été absorbé par la soude. On place maintenant le vase R de façon que la surface de l'eau qu'il renferme se trouve sur le même plan horizontal que celle du liquide contenu dans l'éprouvette A, puis on lit sur celle-ci à quel chiffre coïncident les deux niveaux, et ce chiffre fait connaître le volume de l'acide carbonique renfermé dans le gaz soumis à l'essai, les divisions occupées par l'eau indiquant le volume d'acide carbonique absorbé. Si, par exemple, le niveau de l'eau rentrée en A affleure le chiffre 30, on en conclut que le gaz contient 30 pour 100 d'acide carbonique en volume. — On peut aussi avec le même appareil doser l'oxygène et l'oxyde de carbone, en absorbant ces gaz avec l'acide pyrogallique et le protochlorure de cuivre; voy. page 754.]

c. Appareil de Scheibler. — L'appareil imaginé par *Scheibler* est plus compliqué que les précédents; mais, malgré cela, sa manœuvre est assez simple, et il est maintenant en usage dans la plupart des fabriques allemandes.

Cet appareil (fig. 194) se compose de deux tubes de verre calibrés *n n'* et *r o u* renfermés dans une cage en verre. Cette dernière a pour but de mettre les tubes à l'abri des variations de température que pourraient produire les courants d'air pendant l'expérience; le tube *n n'* (le tube mesureur) représente une pipette jaugée, qui offre entre les marques *n* et *n'* gravées sur le verre une capacité exactement égale à 100 C. C. Il sert pour mesurer le gaz à essayer. L'autre tube à deux branches *r o u* (le tube à absorption) présente également dans sa branche de gauche, entre les points *r u* et *o*, une capacité de 100 C. C. et depuis *o* jusqu'à sa portion renflée il est partagé en 40 C. C. (et chaque centimètre cube en cinq parties

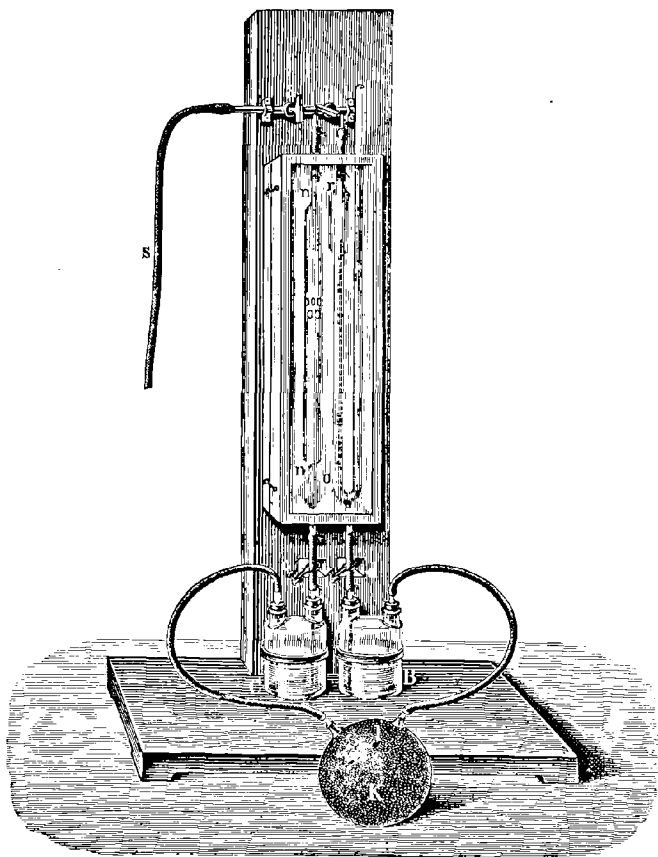


Fig. 194. Appareil de Scheibler pour l'essai du gaz de saturation.

jusqu'à sa portion renflée il est partagé en 40 C. C. (et chaque centimètre cube en cinq parties

Ce faible volume suffit, parce que l'expérience a appris que les gaz de saturation n'atteignent jamais une teneur en acide carbonique de 40 pour 100 en volume. L'autre branche *u* est un tube droit, non divisé et ouvert supérieurement. Elle sert de régulateur de pression, afin de pouvoir mesurer sous la pression barométrique le gaz enfermé dans la branche *rou*. L'extrémité inférieure des deux tubes *nn'* et *rou* est munie d'un bout de tuyau en caoutchouc avec robinet à pince, auquel est adapté un bout de tube de verre conduisant jusqu'au fond des flacons à deux tubulures C et B. Ces flacons constituent des réservoirs fermés pour les liquides nécessaires pour l'analyse; le flacon C, qui communique avec la pipette jaugée *nn'*, est rempli avec de l'eau qui a été préalablement saturée une fois pour toutes avec de l'acide carbonique¹, tandis que le flacon B, en communication avec le tube en *Vrou*, renferme une solution d'hydroxyde de potassium à 1,25 — 1,30 de densité. Ces liquides sont versés par les tubulures des flacons de Woulf, que l'on ferme avec des bouchons en caoutchouc.

Les extrémités supérieures *n* et *r* des deux tubes calibrés sont unies directement à deux ajutages d'un tube métallique fixé à la partie supérieure du support de l'appareil; ce tube porte deux robinets *a* et *b*.

Le robinet *b* est à trois voies; ces différentes positions (que l'on peut reconnaître à celles de la clef du robinet) sont représentées à part dans la figure 195, I, II, III et IV.

Dans la position I, la pipette *nn'* est en communication avec l'air (par le canal supérieur pratiqué dans la noix du robinet); dans la position II, les tubes *nn'* et *rou* communiquent ensemble tandis que le canal supérieur s'ouvrant à l'air libre est fermé, et dans la position III la branche *rou* est en communication avec l'air. Enfin, si l'on fait tourner la clef du robinet de 45°, comme l'indique la position IV, toutes les communications sont fermées.

Sur le tube métallique est adapté un tuyau en caoutchouc S, qui est destiné à

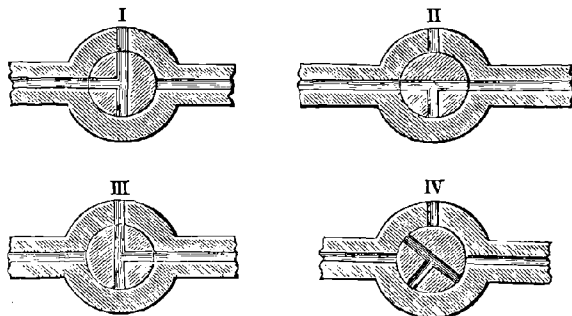


Fig. 195.

amener le gaz à essayer dans la pipette *nn'*. L'extrémité libre du tuyau en caoutchouc communique avec un robinet à gaz, qui est adapté derrière la pompe à acide carbonique sur la conduite amenant le gaz aux vases de saturation; c'est aussi là que l'on établit l'appareil. Le gaz de saturation étant, comme on le sait, sous pression derrière la pompe, il est convenable, lorsqu'on ne se sert pas de l'appareil, de laisser passer continuellement le gaz à travers le tuyau S et le robinet à trois voies dans la position II; on a alors à chaque instant à sa disposition, au moment même où l'on veut faire une expérience, du gaz qui vient d'être produit. La petite perte qui résulte de l'écoulement continu du gaz par le robinet à trois voies n'offre que peu d'importance.

Afin de pouvoir remplir commodément les tubes *nn'* et *rou* avec les liquides contenus dans les flacons B et C, on se sert de la boule en caoutchouc K, qui communique avec les flacons B et C, au moyen de tubes en caoutchouc. Si l'on presse la boule avec la main, en fermant à l'aide du pouce le petit trou *l* dont elle est munie, l'air contenu dans les deux flacons B et C se trouve sous pression et les liquides qu'ils renferment montent dans les tubes *nn'* et *rou*, dès qu'on ouvre le robinet *c* ou *d*.

Pour vider les tubes, on ne se sert pas naturellement de la boule K, on laisse simplement écouler les liquides en ouvrant les robinets *c* et *d*.

¹ Pour préparer l'eau chargée d'acide carbonique nécessaire pour remplir ce flacon, on fait passer pendant quelque temps, dans une quantité suffisante d'eau distillée, un courant d'acide carbonique (dégagé en décomposant de la craie par l'acide chlorhydrique) ou de gaz de saturation ordinaire.

Pour faire un essai, on procède de la manière suivante : A l'aide de la boule K, on remplit d'abord exactement jusqu'aux marques *h* et *r* les deux tubes *n n'* et *r o u* avec les liquides des flacons B et C. Dans ce but (s'il s'agit, par exemple, de la pipette *n n'*), on ferme le robinet *a*, on donne au robinet à trois voies la position I (fig. 195), on ouvre le robinet inférieur *c* et avec la main on presse la boule en caoutchouc K ; le liquide pénètre alors dans le tube *n n'* et le remplit peu à peu de bas en haut ; dès que le niveau du liquide a atteint exactement la marque *n*, on ferme le robinet *c* (ou bien on peut aussi, avant de fermer le robinet *c*, faire monter le liquide au-dessus de la marque *n*, pour le laisser couler de nouveau en ouvrant légèrement le robinet, jusqu'à ce qu'il soit descendu au niveau de la marque *n*). On remplit de la même manière avec la lessive de potasse, jusqu'à la marque *r*, le tube à deux branches *r o u*, en donnant au robinet à trois voies la position III (fig. 195), ouvrant la pince *d* et pressant la boule K. Cela fait, on remplit la pipette *n n'* avec le gaz à essayer. Dans ce but, on ouvre le robinet adapté sur la conduite, ainsi que le robinet *a*, on donne au robinet à trois voies *b* la position IV (fig. 195) et on laisse alors se dégager par *b* dans l'atmosphère le gaz arrivant par le tuyau en caoutchouc S, jusqu'à ce qu'on puisse être sûr que le tuyau S ainsi que le tube métallique soient remplis de gaz. Cependant, pour être sûr que tout l'air est aussi expulsé du tube de verre *n n'* au-dessus de la marque *n*, on remplit ce tube une ou deux fois avec le gaz de saturation et on le fait de nouveau sortir par le canal supérieur du robinet à trois voies. A cet effet, on procède comme il suit : On ferme le robinet à trois voies (en lui donnant la position IV, fig. 195) et, le robinet *a* étant ouvert, on ouvre la pince inférieure *c*, après quoi le tube *n n'* se remplit de lui-même avec le gaz. On ferme ensuite *a*, on ouvre le robinet à trois voies *b* (position I) et on presse la boule K, afin que le gaz puisse se dégager dans l'air. Lorsqu'on a répété deux fois cette manœuvre, on peut commencer l'expérience proprement dite.

Dans ce but, on ferme le robinet à trois voies (position IV), on ouvre *a* et *c* et on laisse arriver dans le tube *n n'* un volume du gaz à essayer suffisant pour remplir non seulement *n n'*, mais encore la boule soufflée au-dessous de *n'*, de façon par conséquent que le niveau du liquide soit au-dessous de cette boule. On ferme ensuite complètement le robinet *a* et, en pressant la boule en caoutchouc K, le robinet *c* étant ouvert, on fait monter le liquide exactement jusqu'à la marque *n'* (ou un peu au-dessus, pour laisser ensuite écouler l'excès), et l'on ferme le robinet *c*. Par cette dernière opération le gaz enfermé dans le tube *n n'* a subi une réduction de volume égale à celui de la boule de verre, et il suffit alors d'ouvrir le robinet à trois voies *b* seulement pendant 1 ou 2 secondes pour laisser échapper dans l'atmosphère l'excès de gaz contenu dans le tube *n n'*, c'est-à-dire pour amener le gaz qui se trouve dans le tube *n n'* à la même pression que celle de l'air extérieur¹. Cela fait, on donne au robinet à trois voies la position II (fig. 195) ; le tube *n n'* est ainsi mis en communication avec le tube *r o u*, préalablement rempli jusqu'à la marque *r* avec de la lessive de potasse. Maintenant, ouvrant le robinet à pince *d*, on laisse couler presque complètement la lessive de potasse qui se trouve dans la branche *n*, afin de ménager un espace suffisant pour recevoir le gaz de saturation contenu dans la pipette *n n'*. Cela fait, le robinet à pince *c* étant ouvert, on fait passer dans le tube *r o u* le gaz renfermé en *n n'* ; la lessive de potasse monte alors dans la branche *n*, mais il faut faire en sorte qu'elle ne déborde pas : on laisse ensuite le gaz retourner en *n n'*, et ainsi de suite, c'est-à-dire qu'en pressant et cessant de presser alternativement la boule K, on fait monter et descendre environ 10 à 12 fois la lessive de potasse dans le tube *n*, ce qui accélère beaucoup l'absorption de l'acide carbonique dans la branche *r o u*². Enfin, on refoule tout le gaz exactement jusqu'à la marque *n*, dans le tube à absorption *r o u*, on ferme le robinet *c*, on ramène la lessive de potasse exactement à la même hauteur dans les deux branches du tube *r o u* (en laissant couler ou en faisant monter de la lessive de potasse par le robinet *d*), puis on ferme le robinet à trois voies *b* (position IV, fig. 195), on attend un peu et enfin on lit le niveau de la potasse sur l'échelle du tube gradué, après avoir, si c'est encore nécessaire, établi l'égalité parfaite des niveaux dans les deux branches.

Le nombre lu indique immédiatement, sans correction, la teneur centésimale en acide carbonique (en volume) du gaz de saturation essayé.

¹ Cela est absolument indispensable pour avoir la mesure exacte du gaz, et c'est dans ce but qu'on a soufflé au-dessous de *n'* la petite boule qui permet de condenser le gaz.

² Il est évident qu'il faut faire en sorte que la lessive de potasse ne descende pas trop bas en *n*, parce que l'air atmosphérique pénétrerait dans la branche *or* et l'expérience serait manquée.

[Appareil d'Orsat-Salleron. — J. Salleron a modifié en le simplifiant l'appareil d'Orsat décrit précédemment (page 238). La figure 196 représente cette modification, qui est d'un emploi beaucoup plus facile que le dispositif d'Orsat.

G est un flacon contenant de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, pour lui enlever la propriété de dissoudre l'acide carbonique. Ce flacon communique, par le tube en caoutchouc L, avec la partie inférieure d'un tube gradué M (le mesureur), enfermé lui-même dans un manchon H rempli d'eau, afin que les mesurages soient toujours faits à la même température. L'extrémité inférieure du mesureur est reliée, par l'intermédiaire de l'armature *n*, à un tube horizontal en étain TT, portant un robinet à trois voies R, ainsi que trois tubulures verticales

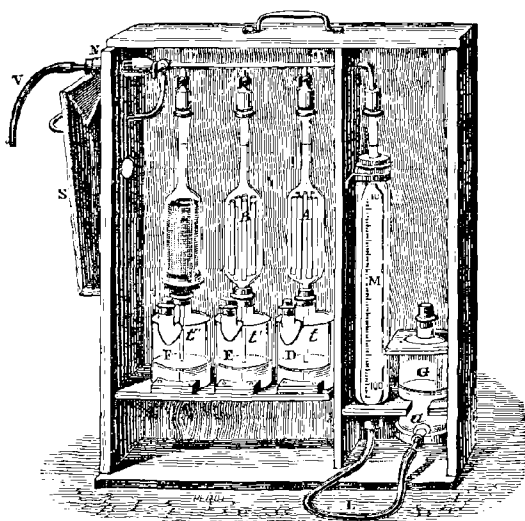


Fig 196. Appareil d'Orsat-Salleron pour l'essai du gaz de saturation.

munies des robinets *i*, *j*, *k*. Ces tubulures sont terminées par des raccords qui reçoivent les extrémités supérieures des pièces de verre A, B et C, nommées laboratoires, tandis que leurs prolongements inférieurs plongent dans les flacons D, E et F; D renferme une solution de soude caustique à 36° Baumé; E une solution de pyrogallate de potassium, et F une solution de protochlorure de cuivre ammoniacal; ces liquides, destinés à absorber les gaz à doser, sont introduits dans les flacons par les tubulures V, V' et V'', que l'on ferme au moyen de bouchons en caoutchouc.

Dans les laboratoires A et B se trouvent plusieurs tubes de verre, qui sont mouillés avec les dissolutions contenues dans les flacons correspondants, afin de multiplier les surfaces de contact des réactifs et des gaz et de hâter autant que possible la rapidité de l'absorption de ces derniers; enfin, le laboratoire C contient un rouleau de toile de cuivre rouge, qui sert à produire et à régénérer le protochlorure de cuivre ammoniacal. L'appareil est mis en communication avec le robinet établi sur la conduite du gaz au moyen du tube en caoutchouc V, qui se fixe en N, à l'extrémité du tube TT. Enfin un soufflet S, disposé sur la paroi de la boîte renfermant l'appareil et communiquant avec le tube TT par la tubulure *u* et le robinet R, permet d'extraire l'air du tube V et de faire arriver dans le mesureur M le gaz à essayer.

Voici maintenant comment on procède à l'essai. Le robinet R étant ouvert de façon à mettre l'appareil en communication avec l'atmosphère, on élève le flacon G, et l'eau acidulée vient remplir le mesureur M, en chassant l'air qui s'y trouve. On ferme alors les robinets R, *i* et *j*, et l'on ouvre *k*. En abaissant le fla-

on G. on produit une aspiration de l'air contenu dans le laboratoire C, qui se remplit du liquide de F. On amène le niveau du liquide jusqu'au trait de repère gravé sur le tube étroit qui surmonte le laboratoire, puis on ferme le robinet *k*. On ouvre ensuite R, et en élevant le flacon G, on emplit de nouveau le mesureur M; puis on ferme R, on ouvre *j*, et l'on aspire dans le laboratoire B le liquide de E. En répétant une troisième fois la même manœuvre, on fait passer le liquide de D dans le laboratoire A. On ouvre de nouveau R, puis on élève G de manière à remplir M jusqu'au trait supérieur de la graduation, et l'on place ensuite R dans la position qui fait communiquer le soufflet S avec le tube V. En faisant fonctionner le soufflet, on aspire les gaz contenus dans le tube V, que l'on purge ainsi de l'air ou du gaz provenant d'une opération précédente. Au bout de quelques instants, on est certain que V est entièrement rempli par le gaz à essayer. On tourne alors R de façon à faire communiquer les tubes T et V et à isoler le soufflet. L'eau s'écoule dans le flacon G pendant que le tube M se remplit de gaz, et lorsqu'elle est revenue au même niveau de part et d'autre, on ferme R pour séparer l'appareil du tube V et du soufflet; puis on s'assure que le volume du gaz sur lequel l'essai va être effectué occupe bien 100 parties du tube M. On ouvre *i* et l'on élève G; l'eau chasse le gaz dans le laboratoire A, contenant la solution de soude. L'acide carbonique est alors absorbé, on abaisse G, le gaz revient dans le mesureur M, et le laboratoire se remplit du liquide alcalin; on ramène celui-ci jusqu'au trait de repère, puis on ferme *i*. On place G de façon que l'eau y soit au même niveau que dans le mesureur, afin que, dans celui-ci, le gaz se trouve à la pression atmosphérique; on lit alors le volume occupé, et la différence entre la lecture faite avant l'absorption et celle faite après donne le volume d'*acide carbonique* absorbé par la soude.

On ouvre ensuite le robinet *j*, et en opérant de la même manière dans le laboratoire B, qui renferme la solution de pyrogallate de potassium¹, on trouve le volume de l'*oxygène* absorbé. Enfin, on répète les mêmes manipulations dans le laboratoire C, contenant la solution de protochlorure de cuivre ammoniacal², et l'on obtient de la même manière le volume de l'*oxyde de carbone*. S'il reste après ces trois absorptions du gaz non dissous, son volume représente l'*azote*, qui ne pouvait être retenu par aucun des réactifs précédents. — Bien que les absorptions soient complètes, il est indispensable de laver plusieurs fois les gaz dans chaque laboratoire. On ne passe d'un dosage à l'autre que si deux lectures consécutives sont identiques.]

3^o Écumes de défécation et de carbonatation. — L'élément principal des écumes est le carbonate de calcium, mélangé avec toutes les substances précipitables par la chaux (sels calcaires des acides organiques, combinaisons azotées, etc.). Le fabricant a intérêt à connaître leur teneur en sucre, que l'on s'efforce d'extraire aussi complètement que possible en soumettant les écumes à

¹ [Cette solution se prépare seulement au moment de l'expérience, en ajoutant de l'acide pyrogallique à une lessive de potasse à 36^o Baumé.]

² [Ce réactif est obtenu par la dissolution de la toile de cuivre du laboratoire C dans une liqueur formée de $\frac{2}{3}$ d'une solution saturée de chlorure d'ammonium et de $\frac{1}{3}$ d'ammoniaque ordinaire à 22^o.]

un autre traitement (pressage, lixiviation). L'analyse des écumes peut être effectuée à l'aide du procédé indiqué par Scheibler¹.

Dosage de l'eau. — Dans un échantillon d'écume bien mélangé on détermine la teneur en eau d'après la méthode ordinaire².

Dosage du sucre. — On triture avec de l'eau dans une capsule en porcelaine 50 gr. d'écume, de façon à la réduire en une bouillie claire bien homogène, on fait tomber cette bouillie, sans en perdre, dans un ballon *c* (fig. 197) préala-

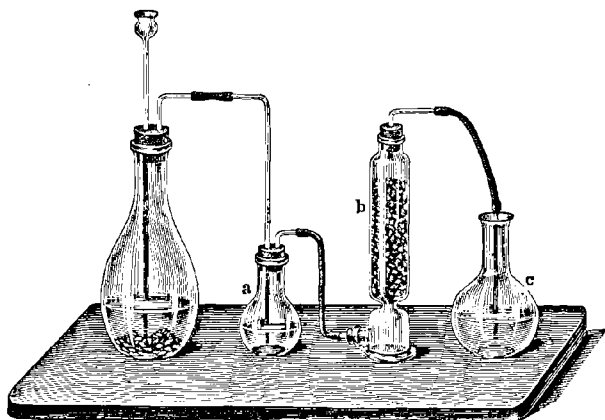


Fig. 197. Appareil pour le dosage du sucre dans les écumes.

blement taré, et l'on pèse pour connaître la quantité d'eau ajoutée, qui s'élève généralement à 300 gr. environ. Dans ce liquide on fait passer un courant d'acide carbonique lavé en *a* et desséché en *b* au moyen de chlorure de calcium (en ayant soin de secouer fréquemment le ballon), afin de transformer en carbonate de calcium la chaux

caustique qui se trouve encore dans l'écume et de décomposer et de faire entrer en dissolution le sucrate de chaux présent. (Si l'on emploie le gaz ordinaire de saturation généralement humide, il faut évidemment déterminer la quantité de l'eau ajoutée après le traitement par l'acide carbonique.)

Lorsque le liquide n'absorbe plus d'acide carbonique, on filtre en évitant autant que possible une perte par évaporation. On clarifie le liquide filtré en ajoutant de l'acétate de plomb et du tannin, on filtre de nouveau et on polarise comme à l'ordinaire.

Exemple. — On a trituré avec de l'eau une écume contenant 45 pour 100 d'eau. Si 50 gr. de cette écume ont été mélangés avec 310,7 gr. d'eau, il y a $310,7 + 22,5 = 333,2$ gr. d'eau dans laquelle le sucre se trouve dissous après le traitement par l'acide carbonique. Si maintenant 100 C. C. de cette dissolution $+ \frac{1}{10}$ de tannin et d'acétate de plomb marquent au polarimètre 29,7, la teneur en sucre de la solution est égale à $(2,7 + 0,27) \times 0,162 = 0,48$ pour 100; s'il y a dans 100 C. C. 0,48 pour 100 de sucre, dans 333,2 gr. il y en aura 1,60 gr. et dans 100 gr. d'écume $1,60 \times 2 = 3,20$ gr. L'écume essayée contient donc 3,20 pour 100 de sucre.

Dans le calcul il ne faut pas oublier que la teneur en sucre trouvée dans une

¹ Zeitschrift der Vereins für Rübenzuckerindustrie der deutschen Reiches, t. XIX, p. 828.

² Bien que le dosage de l'eau effectué de cette manière soit entaché d'erreur — par suite de la transformation de petites quantités de chaux caustique en carbonate par l'acide carbonique de l'air — cette erreur est si faible, que dans la pratique on peut la négliger complètement. Mais s'il s'agit de déterminations tout à fait exactes, il faut dessécher les écumes à une haute température dans un appareil approprié, au milieu d'un courant d'air sec et exempt d'acide carbonique.

portion de la solution doit être rapportée à la totalité de l'eau ajoutée, plus la quantité d'eau donnée par le dosage de l'humidité de l'écume.

[On peut aussi, pour éviter les calculs, prendre 5 fois le poids normal des écumes, soit 81, 75 ou 81 gr.; on triture ensuite cette quantité dans un mortier avec 200 ou 500 gr. d'eau, puis on introduit la bouillie ainsi obtenue dans un ballon jaugé de 500 C.C., on lave bien le mortier et on verse les eaux de lavage dans le ballon. On fait ensuite passer dans ce dernier un fort courant d'acide carbonique, on porte quelques instants à l'ébullition, on laisse refroidir le liquide (qui doit avoir une réaction alcaline), on remplit le ballon jusqu'au trait de jauge, on ajoute quelques gouttes d'acide acétique jusqu'à commencement d'effervescence, on filtre et on polarise. Les degrés lus sur le saccharimètre donnent immédiatement la teneur centésimale en sucre des écumes essayées.]

Dans la méthode indiquée récemment par *A. Nord*, on prend également pour l'essai un multiple du poids normal (ou le poids normal lui-même). La substance est introduite dans le tube à extraction du nouvel appareil de *Scheibler* et traitée par un courant d'acide carbonique; le tube est ensuite fermé hermétiquement avec un bouchon en caoutchouc, et au bout de 12 heures, lorsque le sucrate de chaux et la chaux caustique sont complètement décomposés, le contenu du tube est épuisé par l'alcool et le liquide polarisé. Si le liquide à polariser a été amené au volume de 100 C. C., les degrés lus indiquent aussi immédiatement la teneur centésimale en sucre. (Si l'on a étendu seulement à 50 C. C., il faut diviser le résultat par 2.)

Les solutions que l'on obtient avec les écumes étant très étendues, il est convenable d'employer pour la polarisation des tubes de 500 mm., ou bien d'évaporer les liquides avec un peu de lessive de potasse à la moitié ou au tiers de leur volume et de polariser après neutralisation avec de l'acide acétique. Dans ces cas le résultat doit évidemment être divisé par 2 $\frac{1}{2}$, 2 ou 3. — Le dosage du sucre peut aussi être effectué par inversion, mais cette méthode est rarement employée.

Dosage de l'azote. — La teneur en azote des écumes est déterminée comme à l'ordinaire (par la méthode de *Will-Warrentrapp*) dans la substance desséchée et réduite en poudre fine. La quantité d'azote trouvée, multipliée par le facteur 6,25, est considérée comme représentant la substance protéique (albumineuse); elle peut donner la mesure de l'effet de la défécation.

4° Jus déféqués. — Les jus de première et de seconde carbonatation sont soumis à des essais réguliers. Leur pureté est déterminée avant et après la défécation, afin qu'on puisse se rendre compte de l'action de celle-ci.

Détermination de la substance sèche. — Il est convenable — pour que les quotients de pureté aient de la valeur — de déterminer les quotients réels, par conséquent la teneur réelle en substance sèche (voy. Jus, page 744).

Dosage du sucre. — Le dosage du sucre dans les jus déféqués est effectué comme à l'ordinaire par polarisation ou par inversion. Mais, comme tous les jus alcalins en général, ces liquides doivent être neutralisés par l'acide acétique avant la polarisation, parce que la présence des alcalis dans une solution sucrée diminue le pouvoir rotatoire de celle-ci. Tous les jus soumis à l'essai doivent être parfaitement clairs, ils ne doivent pas contenir de particules de chaux en suspension;

c'est pourquoi il est bon de les filtrer immédiatement avant de les examiner au saccharimètre.

Détermination de l'alcalinité. — Sous le nom d'alcalinité, on désigne, dans la fabrication du sucre, la réaction alcaline des produits fabriqués sans s'occuper de savoir quelles sont les substances alcalines qui produisent cette réaction. Comme c'est surtout la chaux qui rend les jus alcalins, on attribue improprement l'alcalinité à l'oxyde de calcium, et l'on exprime le degré d'alcalinité en indiquant que le jus ou le sirop contient tant pour 100 ou pour 1000 de chaux, ou en disant que son alcalinité est à tant de millièmes ou de dix-millièmes.

[Pour déterminer l'alcalinité des jus, on mesure combien il faut d'un acide titré pour détruire la réaction alcaline d'un certain volume de jus parfaitement clair, 100 C.C. par exemple. On peut suivre dans ce but le procédé indiqué à propos du titrage du lait de chaux (page 750) ; mais comme ici on a affaire à des quantités de chaux plus faibles, il faut se servir d'une solution d'acide sulfurique, titrée plus étendue, que l'on peut préparer simplement en mélangeant 100 C.C. de la liqueur au titre de 1 C.C. = 0,10 gr. de chaux avec 900 C.C. d'eau distillée, de façon à avoir une solution acide, dont 1 C.C. corresponde à 0,01 gr. de chaux. On opère alors de la manière suivante :

On mesure exactement dans un verre 100 C.C. de jus, que l'on colore en bleu en y ajoutant quelques gouttes de teinture de tournesol, puis avec une burette graduée on verse la liqueur acide goutte à goutte jusqu'à ce que la couleur du liquide passe au rouge pelure d'oignon, on lit ensuite sur la burette combien on a versé d'acide. Si, par exemple, on a employé pour le titrage de 100 C.C. de jus de première carbonatation 16,5 C.C. d'acide, dont 1 C.C. = 0,01 gr. de chaux, 100 C.C. de ce jus contiennent $16,5 \times 0,01 = 0,165$ gr. de chaux, par suite un litre en renferme 1,65 gr. et l'alcalinité du jus est égale à 1 millième 65.

Lorsqu'il s'agit de déterminer l'alcalinité du jus chaulé des râperies, on procède comme il est dit plus haut avec 100 C.C. de jus préalablement débarrassé par filtration des particules solides en suspension, seulement on n'ajoute pas de teinture de tournesol, mais après chaque addition d'acide, on agite avec une baguette de verre et, sur une feuille de papier de tournesol bleue, on dépose une goutte du mélange, qui produit une tache rouge vineux lorsque le titrage est terminé.

La détermination de l'alcalinité peut être effectuée plus rapidement, mais avec moins d'exactitude qu'à l'aide de la méthode précédente, au moyen de la *liqueur sulfurique de A. Vivien*. Pour préparer cette liqueur, on mélange 88,75 gr. d'acide sulfurique pur monohydraté avec une quantité d'eau suffisante pour faire le volume de 1 litre. On mesure ensuite 100 C.C. de ce mélange et on y ajoute 900 C.C. d'eau colorée en rouge avec du tournesol. On obtient ainsi un litre de liqueur sulfurique qui neutralise son propre volume de jus contenant 5 dix-millièmes de chaux ou 50 centigr. par litre. Pour faire un essai, on se sert d'un tube de verre divisé par des traits en dix volumes égaux, et on y verse un volume de jus parfaitement clair, puis au moyen d'une fiole à jet, contenant la liqueur sulfurique, on ajoute de celle-ci en agitant, jusqu'à ce que le mélange prenne une teinte violette persistante. Si, pour arriver à ce résultat, on a été obligé de verser de la liqueur jusqu'au quatrième trait, c'est-à-dire si l'on a rempli quatre

volumes de l'éprouvette (1 vol. de jus et 3 vol. de liqueur sulfurique), on en conclut que le jus renferme 15 dix-millièmes ou 1 millième et demi de chaux ou 1,50 gr. par litre.

Vivien a proposé récemment une nouvelle liqueur (*liqueur calcimétrique*), qui ne saturerait que les alcalis minéraux sans toucher aux alcalis organiques; cette liqueur, qui s'emploie exactement comme la précédente, est incolore et devient rouge au contact des alcalis, pour se décolorer ensuite lorsque ceux-ci sont entièrement saturés. L'essai avec la liqueur calcimétrique de *Vivien* (qu'on peut se procurer dans le commerce) est plus facile, parce qu'il n'y a pas de teinte intermédiaire, ainsi que cela a lieu avec la liqueur sulfurique.

On peut aussi se servir avec avantage, pour la détermination de l'alcalinité des jus, des appareils imaginés par *Le Docte* et *Hodeck* dans le but de rendre l'opération plus facile et en même temps plus exacte¹.

En général, le jus de première carbonatation doit contenir 0,15 à 0,20 gr. de chaux dans 100 C.C. = 1,5 à 2 gr. par litre = une alcalinité de 1 millième 1/2 à 2 millièmes, tandis que celui de deuxième carbonatation ne doit en renfermer que 0,01 à 0,02 ou 0,03 gr. par 100 C.C. = 0,1 à 0,2 ou 0,3 gr. par litre = une alcalinité de 1 à 2 ou 3 dix-millièmes; enfin, l'alcalinité du jus chaulé de râperies ne doit pas descendre au-dessous de 0,50 pour 100.]

L'alcalinité par la chaux est absolument nécessaire pour le travail ultérieur des jus; mais comme la réaction alcaline peut être occasionnée entièrement ou partiellement par un grand nombre d'autres substances, dont la quantité varie quelquefois beaucoup, il est nécessaire de s'assurer si l'alcalinité trouvée ne provient qu'en partie de la chaux, parce qu'il peut arriver que, malgré une forte alcalinité, les jus manquent complètement de chaux. Dans ce but, il faut rechercher la chaux et la doser à l'aide de l'oxalate d'ammonium. Lorsqu'il s'agit d'une détermination exacte du calcium total, ce qu'il y a de mieux, c'est d'incinérer le jus, de reprendre le résidu par l'acide chlorhydrique et de doser le calcium par les méthodes analytiques ordinaires.

[*Pellet* a indiqué la méthode suivante pour connaître l'alcalinité due aux *alcalis fixes* (potasse et soude) et celle représentée par la *chaux*. On commence par déterminer l'alcalinité totale comme il a été dit plus haut, à l'aide d'une solution titrée d'acide sulfurique; on dose ensuite dans un autre échantillon de jus la chaux totale par l'hydrotimétrie (voy. Chap. I, p. 10), puis dans un troisième échantillon on précipite la chaux libre et le sucrate de chaux, en y ajoutant un égal volume d'alcool, et dans la liqueur filtrée on détermine de nouveau l'alcalinité. En retranchant le résultat du dernier essai de celui du premier on a l'alcalinité due à la chaux libre, et l'alcalinité totale (1^{er} essai) moins la chaux totale (2^e essai) donne l'alcalinité due à la potasse et à la soude; enfin, la chaux totale moins la chaux libre représente la chaux combinée.

Lorsque les jus renferment des *carbonates alcalins*, comme cela se présente pour les jus de seconde carbonatation (les jus de première carbonatation n'en contiennent pas), il est intéressant de déterminer l'alcalinité due aux alcalis caustiques et celle provenant des alcalis carbonatés. On peut suivre dans ce but le procédé indiqué récemment par *Pellet*², procédé qui repose sur l'emploi, comme indicateurs, de la phénacétoline et du phénol phtalique.

Avec la phénacétoline on peut doser à froid l'alcalinité totale d'un liquide tenant en dissolution un mélange d'alcalis caustiques et d'alcalis carbonatés, absolument comme s'il n'y avait dans le

¹ Voy. Compte rendu du Congrès sucrier de Saint-Quentin en 1882, p. 35

² La Sucrierie indigène et coloniale, 19 septembre 1882, p. 313.

liquide que des alcalis caustiques¹. La phénacétoline, ajoutée aux solutions alcalines, communique à celles-ci une coloration brun jaune qui passe au rose faible lorsque tous les alcalis libres sont saturés par l'acide employé pour le titrage, et si on continue l'addition de ce dernier, la teinte passe au jaune d'or quand tous les alcalis carbonatés sont décomposés. Le phénol phtalique, que les alcalis font virer au rouge rose et qui se décolore par leur neutralisation, permet de titrer exactement les solutions d'alcalis caustiques, comme le tournesol et la phénacétoline, lorsqu'il y a des carbonates; la quantité d'acide exigée par un volume déterminé de solution, pour obtenir la décoloration, est d'autant plus faible qu'il y a plus de carbonates; *Pellet* a en outre constaté que cette diminution apparente du titre alcalin est proportionnelle à la quantité des carbonates alcalins contenus dans la dissolution.

L'essai lui-même est effectué de la manière suivante : On commence par préparer une solution d'acide sulfurique titré contenant par litre 3,574 gr. SO₃ et correspondant par suite à 2,50 gr. de chaux. Chaque centimètre cube de cette solution représente en milligrammes l'alcalinité exprimée en chaux par 100 C. C. ou en centigrammes par litre, si l'on opère le titrage sur 25 C. C. de jus.

On mesure exactement 25 C. C. de jus, puis on y verse dix gouttes d'une solution alcoolique de phénacétoline et l'on titre à froid avec l'acide sulfurique, jusqu'à ce que le jus ait acquis une teinte jaune d'or. On a ainsi un premier titre représentant l'alcalinité totale exprimée en chaux par litre. Puis à 25 autres centimètres cubes du même jus on ajoute quelques gouttes de phénol phtalique également en solution alcoolique et on titre à froid avec le même acide jusqu'à décoloration complète. On a ainsi un deuxième titre, qui peut être le même que celui trouvé avec la phénacétoline, ce qui indique que le jus ne renferme pas d'alcalis carbonatés, ou inférieur, et dans ce cas on est certain de la présence de carbonates alcalins. D'après cette différence, on arrive à déterminer chacune des deux alcalinités, et pour faciliter les calculs *Pellet* a dressé la table suivante :

DIFFÉRENCE observée entre le titre à la phénacétoline et le titre au phénol phtalique	ALCALINITÉ des carbonates exprimée en chaux par litre	DIFFÉRENCE observée entre le titre à la phénacétoline et le titre au phénol phtalique	ALCALINITÉ des carbonates exprimée en chaux par litre	DIFFÉRENCE observée entre le titre à la phénacétoline et le titre au phénol phtalique	ALCALINITÉ des carbonates exprimée en chaux par litre
C. C.	gr.	C. C.	gr.	C. C.	gr.
0,00	0,0000	1,80	0,3595	3,60	0,6789
0,10	0,0188	1,90	0,3583	3,70	0,6978
0,20	0,0377	2,00	0,3572	3,80	0,7166
0,30	0,0565	2,10	0,3561	3,90	0,7353
0,40	0,0754	2,20	0,4149	4,00	0,7544
0,50	0,0943	2,30	0,4338	4,10	0,7732
0,60	0,1132	2,40	0,4526	4,20	0,7921
0,70	0,1320	2,50	0,4715	4,30	0,8109
0,80	0,1509	2,60	0,4904	4,40	0,8500
0,90	0,1697	2,70	0,5292	4,50	0,8486
1,00	0,1886	2,80	0,5281	4,60	0,8675
1,10	0,2075	2,90	0,5469	4,70	0,8864
1,20	0,2263	3,00	0,5657	4,80	0,9052
1,30	0,2452	3,10	0,5846	4,90	0,9241
1,40	0,2640	3,20	0,6035	5,00	0,9430
1,50	0,2829	3,30	0,6225	5,10	0,9612
1,60	0,3018	3,40	0,6412	5,20	0,9807
1,70	0,3206	3,50	0,6600	5,30	1,0000

L'usage de cette table est très simple. On a employé, par exemple, lors du titrage à la phéna-

¹ [Au contraire le tournesol donne, comme on le sait, une teinte vineuse lorsqu'il y a des carbonates, et il faut alors procéder au titrage à l'ébullition, si l'on veut avoir des résultats exacts.]

cétoline 4,3 C. C. d'acide sulfurique, ce qui indique une alcalinité totale 0,43 gr. par litre exprimés en chaux; d'autre part le second titrage au phénol phtalique a exigé 2,7 C. C. d'acide; on fait la différence entre ces deux titres, et l'on a 4,3 — 2,7 = 1,6 C. C. On recherche alors dans la table le chiffre 1,6 (volume des différences observées), et l'on trouve en regard le nombre 0,3018, qui indique que sur l'alcalinité totale de 0,4300 gr. il y a 0,3018 à l'état de carbonate alcalin, et la différence (0,4300 — 0,3018)0,1282 représente l'alcalinité des alcalis caustiques.

La table précédente ne peut servir que lorsque le titre de l'acide est celui indiqué précédemment (1000 C. C. = 2,50 gr. de chaux) et en opérant sur 25 C. C. de jus. Les formules suivantes sont au contraire applicables à tous les cas :

$$I. \quad \frac{(200 b - 95 a) t}{0,105 n} = \text{alcalinité caustique par litre.}$$

$$II. \quad \frac{200 t (a - b)}{0,105 m} = \text{alcalinité des carbonates par litre.}$$

Dans ces formules, *a* est le nombre de centimètres cubes d'acide employé pour titrer à la phénacétoline un volume déterminé de jus, *b* celui des centimètres cubes employés pour un essai analogue au phénol phtalique, *n* le nombre de centimètres cubes de jus pris pour l'essai et *t* la chaux en grammes correspondant à 1 C. C. d'acide titré.]

Filtration et évaporation. — Les essais nécessaires pour cette phase du travail sont les suivants :

1° **Détermination de l'effet de la purification.** — Dans ce but, on calcule le quotient de pureté, on dose la substance sèche et on polarise. Il est convenable et même nécessaire de déterminer le quotient de pureté réel et non le quotient apparent; le dosage de la cendre donne des indications précieuses (pour tous les produits fabriqués, on calcule la cendre pour 100 parties de sucre, afin d'avoir un résultat immédiatement comparable). Il est souvent avantageux de doser les différents éléments de la cendre (d'après les méthodes analytiques connues). Pour les jus, il faut bien faire attention à prendre un bon échantillon moyen, parce que avec le temps l'effet de la filtration diminue.

2° **Détermination de l'alcalinité.** — La détermination de l'alcalinité des jus filtrés et des sirops est effectuée comme il a été dit précédemment (page 762). L'alcalinité des jus filtrés varie de 2 à 4 dix-millièmes, celle des sirops sortant des filtres oscille entre 2 dix-millièmes 1/2 et 5 dix-millièmes.

3° **Détermination de la couleur des jus et des sirops.** — Pour déterminer la couleur des jus, ainsi que de tous les autres produits de fabrication, on compare la couleur du produit à essayer avec une couleur normale invariable. La détermination de la couleur donne par conséquent une mesure du pouvoir décolorant et aussi de la qualité du noir animal. Parmi les nombreux appareils ou colorimètres imaginés dans ce but, nous mentionnerons ceux de *Stammer*, de *Duboseq*, de *Laurent* et de *Salleron*.

Colorimètre de Stammer. — Cet appareil, représenté par la figure 198, se compose : 1° du tube à jus I, fermé inférieurement par un disque de verre, ouvert supérieurement et muni latéralement d'une sorte d'entonnoir pour verser et vider les liquides; ce tube est fixé à un support à l'aide de deux vis et, lorsque c'est nécessaire (pour le nettoyer, etc.), il peut être enlevé facilement; 2° du tube mesureur III, fermé inférieurement par un disque de verre et mobile à l'intérieur du tube I; 3° du tube II, ouvert inférieurement et couvert supérieurement avec un verre coloré; il est fixé solidement par sa partie inférieure à l'aide de deux anneaux et de vis, mais on peut l'enlever facilement avec la plaque de glissement qui permet, ainsi que d'autres pièces, de faire mouvoir bien verticalement les tubes accouplés II et III. On lit la grandeur du mouvement ainsi

produit à l'aide d'un index glissant sur une échelle en millimètres, dont on peut facilement évaluer les fractions. — Le verre coloré se compose de deux disques de verre réunis; la couleur normale ainsi produite est désignée par 100.

L'instrument est en outre pourvu de deux verres colorés simples, qui peuvent être employés à la place du verre normal. On obtient ainsi la couleur demi-normale, une fois et demie normale ou deux fois normale, suivant que l'on a affaire à des liquides très clairs ou très foncés. De plus l'instrument est pourvu d'un miroir blanc mat, qui réfléchit la lumière de bas en haut sous un angle convenable dans les tubes II et III, et au-dessus de ces derniers se trouve un dispositif qui fait paraître les deux champs visuels également ou inégalement colorés sous forme de demi-cercles immédiatement accolés (comme dans les polarimètres); la mise au point est ainsi beaucoup facilitée et rendue plus exacte. Dans la forme plus simple de l'appareil, ce dispositif manque, et les couleurs à comparer se présentent alors sous forme de deux cercles juxtaposés.

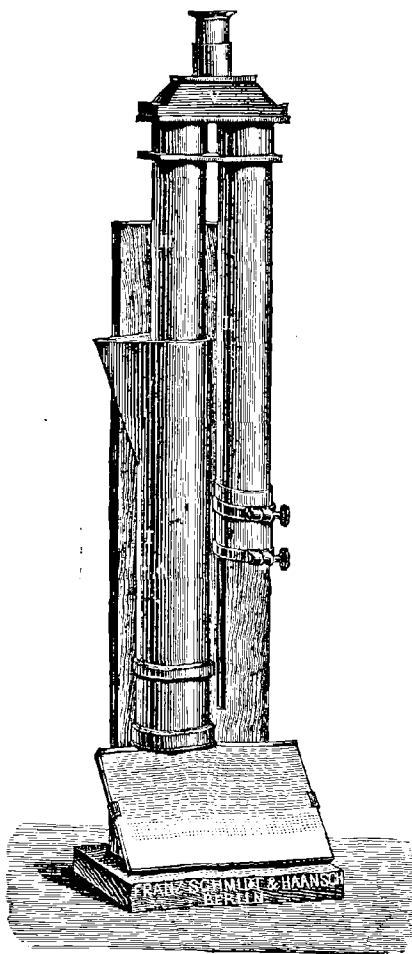


Fig. 198. Colorimètre de Stammer.

On place l'instrument vis-à-vis de la lumière et l'on donne au miroir une inclinaison telle qu'en regardant par l'oculaire, le verre coloré étant enlevé, le champ visuel des deux tubes paraisse clair. Maintenant on pose le verre coloré avec sa monture sur le tube II, et dans le tube à jus I on verse le liquide dont la couleur doit être mesurée et qui doit être parfaitement clair (s'il présente le moindre trouble, il faut le filtrer sur un double filtre); le tube I de même le tube mesureur III doivent être hermétiquement fermés avec leurs disques de verre et leurs viroles (il est convenable de graisser avec un peu de suif la partie filetée de celles-ci). Maintenant on fait mouvoir simultanément les tubes II et III, jusqu'à ce que la couleur de la couche liquide qui se trouve entre les disques de verre formant le fond des tubes I et III corresponde à celle du verre coloré, en observant de haut en bas à la lumière qui est réfléchiée par le miroir à travers les tubes. Le point zéro de l'échelle correspond au contact immédiat des disques des tubes I et III; mais ce contact ne peut pas avoir lieu à cause de la virole qui maintient le disque du tube III, et c'est pour cela qu'on ne peut pas descendre ce dernier tout à fait au zéro de l'échelle. Si l'on emploie pour la fermeture des tubes un anneau en caoutchouc, il faut le placer entre le verre et la virole et non entre le verre et le tube, ou bien le prendre assez mince pour que son épaisseur puisse être négligée. On lit ensuite sur l'échelle qui se trouve derrière l'instrument le niveau du tube III ou la hauteur de la couche liquide. Il est convenable de recommencer plusieurs fois l'observation et de prendre la moyenne. Comme la couleur du liquide est en raison inverse de l'épaisseur de la couche qui est nécessaire pour produire une couleur déterminée, et qu'ici cette dernière est exprimée par 100, on obtient la couleur du liquide en divisant 100 par le nombre des millimètres lus sur l'échelle. Afin d'éviter ce calcul, *Stammer* a dressé la table suivante, qui donne directement les couleurs correspondant aux lectures.

Détermination de la couleur et du pouvoir décolorant à l'aide du colorimètre de Stammer.

MILLIMÈTRES	COULEUR	MILLIMÈTRES	COULEUR	MILLIMÈTRES	COULEUR	MILLIMÈTRES	COULEUR
1	100,00	29	3,54	57	1,73	85	1,18
2	50,00	30	3,33	58	1,72	86	1,16
3	33,33	31	3,23	59	1,69	87	1,15
4	25,00	32	3,13	60	1,67	88	1,14
5	20,00	33	3,03	61	1,64	89	1,12
6	16,67	34	2,94	62	1,61	90	1,11
7	14,29	35	2,86	63	1,59	91	1,10
8	12,50	36	2,78	64	1,56	92	1,09
9	11,11	37	2,70	65	1,54	93	1,08
10	10,00	38	2,63	66	1,52	94	1,06
11	9,09	39	2,56	67	1,49	95	1,05
12	8,33	40	2,50	68	1,47	96	1,04
13	7,69	41	2,44	69	1,45	97	1,03
14	7,14	42	2,38	70	1,43	98	1,02
15	6,67	43	2,33	71	1,41	99	1,01
16	6,25	44	2,27	72	1,39	100	1,00
17	5,88	45	2,22	73	1,37	110	0,90
18	5,55	46	2,17	74	1,35	120	0,83
19	5,26	47	2,13	75	1,33	130	0,77
20	5,00	48	2,08	76	1,32	140	0,71
21	4,76	49	2,04	77	1,30	150	0,67
22	4,55	50	2,00	78	1,28	160	0,63
23	4,35	51	1,96	79	1,27	170	0,59
24	4,17	52	1,92	80	1,25	180	0,56
25	4,00	53	1,89	81	1,24	190	0,53
26	3,85	54	1,85	82	1,22	200	0,50
27	3,70	55	1,82	83	1,20		
28	3,57	56	1,79	84	1,19		

Le nettoyage de l'instrument est facile. Si l'on doit effectuer plusieurs observations l'une après l'autre, il suffit, après avoir jeté la solution essayée, de laver le tube avec le liquide à observer. Autrement, on enlève les vis des anneaux qui retiennent le tube II, on enlève ce dernier et le tube III et l'on nettoie I et II comme à l'ordinaire. Si l'on emploie de l'eau distillée, il n'est pas besoin de dessécher les tubes. Si c'est nécessaire, les disques de verre, ainsi que les pièces qui unissent les tubes II et III et la plaque de laiton, peuvent être facilement enlevés.

Les liquides, comme les jus et les sirops dont on veut déterminer la couleur, sont observés directement ; mais il est nécessaire de déterminer leur poids spécifique, ou bien on rapporte la couleur à un poids saccharométrique déterminé. (On étendra par conséquent les liquides plus concentrés à un degré bien déterminé, afin de rendre les comparaisons plus faciles.) Pour les jus clairs, il faut employer le verre demi-normal et effectuer une correction ; lorsqu'il s'agit de produits foncés, il faut les étendre au double, au quadruple, au décuple, au vingtuple de leur volume et, avant la division de 100 par le nombre de millimètres lus, diviser ce dernier par 2, 4, 10 ou 20.

Si l'on veut, par exemple, déterminer la décoloration produite par une filtration, il faut d'abord porter les deux jus à un poids saccharométrique déterminé (à 10 degrés par exemple) et ensuite observer ; si pour le jus non filtré on a lu 12 et pour le jus filtré 58, la couleur du premier sera $\frac{100}{12} = 8,33$, celle du second $\frac{100}{58} = 2,63$; par conséquent il a été éliminé 68,7 pour 100 de la matière colorante ($8,33 - 2,63 = 5,7$; $8,3 : 57 = 100 : x$).

Pour la détermination de la couleur des corps solides (masses cuites, sucres), il faut préparer une solution avec une teneur en sucre absolue et connue ; la couleur est rapportée à 100 parties de sucre.

[*Colorimètre de Duboscq.* — Dans le colorimètre de *Duboscq*, ainsi que dans ceux de *Laurent* et de *Salleron* décrits plus loin (p. 769 et 775), on compare les liquides à essayer avec une liqueur type; cette liqueur est ordinairement une solution de caramel pur, sans sucre ni charbon, à 2 gr. par litre¹, ou mieux une solution normale préparée de la manière suivante, d'après *Stammer* : On chauffe une solution de sucre pur à 20 pour 100 pendant une demi-heure au bain-marie avec 5 C. C. d'acide sulfurique étendu avec 20 C. C. d'eau; à la solution chaude, on ajoute 10 gr. de soude caustique, on fait bouillir pendant cinq minutes et on rétablit le volume à 300 C. C. Cette solution concentrée peut se conserver pendant longtemps dans des flacons bouchés à l'émeri; en l'étendant de 25 fois son vo-

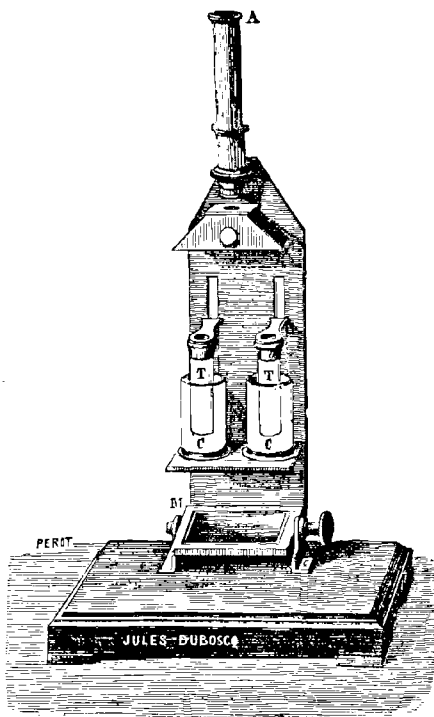


Fig. 199. Colorimètre de Duboscq.

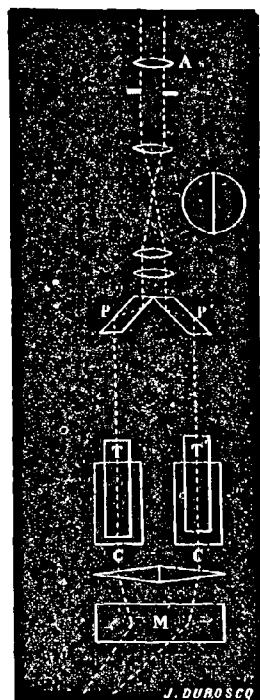


Fig. 200. Colorimètre de Duboscq
(section verticale).

lume d'eau distillée, on a une liqueur normale qui convient pour l'examen de presque tous les liquides sucrés et qui présente sous une épaisseur de 50 mm. la même couleur que le verre normal du colorimètre de *Stammer*.

L'appareil de *Duboscq* est représenté par les figures 199 et 200. Il se compose

¹ [Pour préparer du caramel pur, on chauffe 200 gr. de sucre raffiné pendant une heure et demie à une température d'environ 215°, qu'il ne faut pas dépasser. Pour s'assurer de la pureté du caramel ainsi obtenu, on en dissout quelques grammes dans l'eau; on décolore avec de l'acétate basique de plomb et un peu de noir fin, puis on chauffe pendant quelque temps la solution

de deux éprouvettes en verre CC placées à côté l'une de l'autre; dans l'une on verse la liqueur type, dans l'autre le liquide à examiner. Deux plongeurs T T', composés de deux tubes ouverts par en haut et fermés en bas par des disques ou glaces à faces planes (ou bien de deux cylindres massifs en verre avec les faces supérieure et inférieure planes et parallèles), peuvent monter et descendre au moyen de deux pignons mobiles engrenant dans deux crémaillères. A chaque pignon est fixé un vernier qui se meut sur une règle divisée, et qui mesure la distance entre le fond de l'éprouvette et la face inférieure du tube mobile, et par suite la hauteur des colonnes liquides comprises entre le fond de l'éprouvette et la face inférieure du tube. Ces colonnes sont éclairées de bas en haut au moyen du miroir mobile M; les rayons lumineux les traversent en deux faisceaux, que les prismes P et P' (fig. 200) amènent par réflexion totale dans un même tube, où ils se juxtaposent pour l'œil placé sur la lunette A.

Pour faire un essai, on commence, les éprouvettes CC' étant vides et bien nettoyées, par régler le miroir M en regardant à la lunette A, et l'on s'arrange de manière que les deux moitiés du champ circulaire qu'on voit paraissent d'égale intensité en abaissant autant que possible les deux plongeurs T et T'. On verse ensuite dans l'une des éprouvettes la liqueur type et dans l'autre le jus à essayer. Cela fait, on soulève le plongeur du côté de la liqueur type, de façon à donner à celle-ci une épaisseur déterminée. On voit alors s'assombrir la moitié du champ visuel qui correspond à la liqueur type, tandis que l'autre moitié demeure lumineuse et incolore. Si l'on déplace à son tour le second plongeur, on peut ramener facilement les deux moitiés du champ visuel à la même intensité. Il ne reste plus maintenant qu'à lire sur les deux échelles les hauteurs des deux couches liquides. Si, par exemple, ayant remonté le plongeur de la liqueur type à 20 mm. au-dessus du fond de l'éprouvette il a fallu, pour obtenir la même coloration du demi-disque correspondant au liquide essayé, donner à celui-ci une épaisseur de 40 mm., on en conclut que le liquide examiné a une coloration moitié moindre que celle de la liqueur type, et si on désigne par 100 la coloration de cette dernière, celle du liquide essayé sera représentée par 50.

Pour déterminer l'effet produit sur un jus par la filtration on observe successivement le jus non filtré et le jus filtré. Admettons que, l'épaisseur de la colonne de la liqueur type étant égale à 20 mm., on ait trouvé pour le jus non filtré 47 et pour le jus filtré 28 mm., la coloration du premier sera représentée par $\frac{28 \times 100}{47} = 78$, et celle du second par $\frac{20 \times 100}{28} = 47$; le jus filtré a donc perdu 30,8 pour 100 de matière colorante ($78 - 47 = 31$; $78 : 31 = 100 : x$).

Colorimètre de Laurent. — Le colorimètre de *Laurent* offre une disposition analogue à celle de l'appareil de *Duboscq*. Il est représenté par les figures 201, 202 et 203.

Pour faire une expérience, on verse la liqueur type dans le tube B de gauche, par exemple, et le jus à essayer dans le tube B de droite, puis on fait descendre

filtrée avec de l'acide chlorhydrique et, à l'aide de la liqueur de *Fehling* on recherche la présence du sucre interverti; si on en trouve des traces, on chauffe encore le caramel à 215° et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'on ait un caramel ne contenant que quelques particules charbonneuses, en proportion insignifiante.]

les pistons D à la hauteur qui paraît la plus convenable et qui dépend de la coloration des liquides et l'on notè la division correspondant à la liqueur type. Si on fait descendre les pistons D jusqu'à toucher les fonds de B, les verniers *g* marquent alors zéro. On regarde en O et l'on déplace légèrement l'appareil sur lui-même, de manière à voir les deux demi-disques uniformément éclairés (fig. 203, 1). On remarque la place du socle S, ou mieux on le fixe à l'aide de

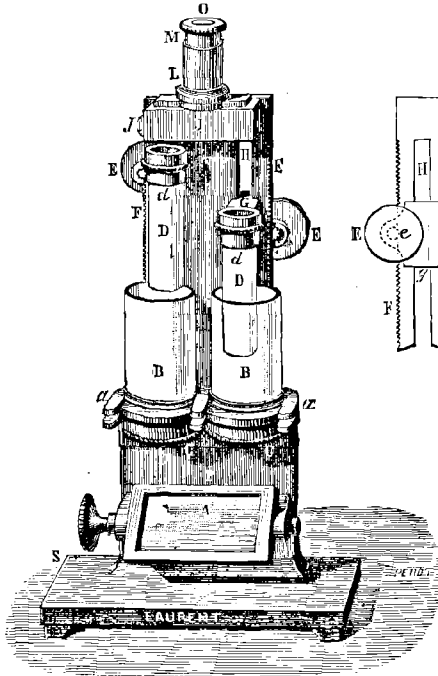


Fig. 201. Colorimètre de Laurent.

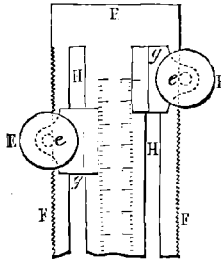
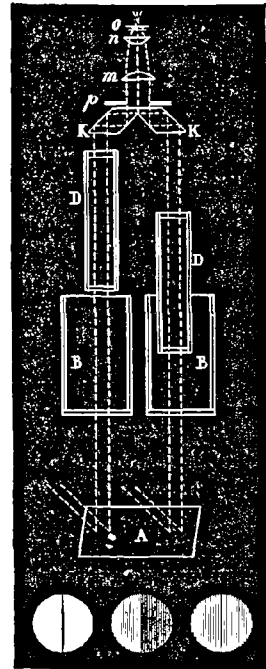


Fig. 202.

Fig. 203. Colorimètre de Laurent
(section verticale).

A, miroir réflecteur ; B, tubes de verre, l'un contenant la liqueur type, l'autre le jus à essayer ; D, tubes de verre fermés inférieurement par une glace bien parallèle au fond des tubes B et supérieurement par une autre glace, afin d'empêcher la poussière de tomber dans le tube ; *d*, montures en cuivre se vissant dans les pièces G et portant les tubes D ; E, boutons molletés, portant un pignon *e* et tournant dans les plaques à verniers *g* ; F, crémaillères engrenant avec les pignons *e* (en tournant les boutons E, on fait engrener les pignons *e* avec les crémaillères F et par suite monter ou descendre les systèmes D, G, *g*) ; G, équerres mobiles dans les glissières H, elles portent en avant les tubes en verres D et en arrière les plaques à verniers *g* ; ces derniers indiquent la hauteur de la colonne de la liqueur type, c'est-à-dire la hauteur de la colonne liquide qui se trouve traversée par la lumière entre le fond de D et celui de B ; quand D touche B, ils marquent zéro ; J, boîte renfermant un double prisme à réflexion totale K (fig. 203) ; L, tube oculaire fixe ; M, tube oculaire mobile renfermant les deux verres plan-convexes *m* et *n* et le verre plan *o* ; *p*, diaphragme divisé en deux parties par le prisme K ; P, plateau en cuivre reposant sur le socle S et sur lequel sont fixées toutes les pièces.

deux vis ; on remonte le piston de la liqueur type à la hauteur déterminée plus haut, puis on tourne le bouton E de droite, de manière à obtenir d'abord l'apparence 2 (fig. 203) et enfin l'égalité des tons (3, fig. 203), en faisant des oscillations de plus en plus petites. Si, la hauteur de la liqueur type étant égale

à 10 mm., il a fallu, pour obtenir l'égalité des tons, donner au jus essayé une hauteur de 12,5 mm., par exemple, la coloration du jus est $\frac{10}{12,5} = 0,8$, c'est-à-dire que si l'on représente par 1 la coloration de la liqueur type, celle du jus le sera sur 0,8].

4° Eaux de dégraissage des filtres. — Les eaux qui sont employées pour déplacer le jus retenu par le noir, une fois la filtration terminée, c'est-à-dire les eaux de dégraissage des filtres, doivent être essayées au point de vue de leur teneur en sucre, ce qui est indispensable pour se mettre à l'abri des pertes de sucre trop grandes. A cet effet, on laisse refroidir ces liquides et on les polarise dans un tube de 500 mm. directement ou après addition d'acétate de plomb. Le degré auquel est poussé le dégraissage est très variable; généralement on interrompt l'opération lorsque la teneur en sucre des eaux est descendue à 0,5 pour 100 (ou même seulement à 1 pour 100, comme cela se pratique dans beaucoup de fabriques), et l'on rejette comme inutile l'eau qui s'écoule ensuite. [En France, on arrête ordinairement le dégraissage lorsque le liquide écoulé marque 4 à 5 dixièmes de degré Baumé¹, en supposant que l'eau employée marque 0°, mais si cette eau marque, par exemple, 1 dixième de degré, on ne poussera le lavage que jusqu'à 5 ou 6 dixièmes]. Pour déterminer la perte résultant du sucre entraîné par les eaux de dégraissage, il faut connaître combien on perd de celles-ci. L'expérience a montré que cette perte s'élève à la moitié de la quantité du noir employé. Si l'on a, par exemple, travaillé avec une quantité de noir égale à 15 pour 100 du poids des betteraves, la perte pour 100 parties de betteraves, la teneur en sucre des eaux de dégraissage étant 0,6 pour 100, sera $\frac{7,5 \times 0,6}{100} = 0,045$ pour 100 de sucre.

Une certaine quantité de sucre est aussi retenue par le noir et ne peut pas en être éliminée par le dégraissage, ce qui augmente encore la perte en sucre dans cette phase de la fabrication. Pour déterminer cette perte, il est nécessaire de doser le sucre contenu dans le noir. Pour cela, il faut avant tout avoir soin de prendre un bon échantillon moyen, ce à quoi on arrive en prélevant des échantillons de noir dans les différentes couches du filtre, les mélangeant intimement et les laissant refroidir dans un flacon bien bouché.

Dans une partie de noir bien mélangé on dose l'eau par dessiccation suivant la méthode ordinaire. Dans une grande capsule en porcelaine tarée on verse 100 à 300 gr. d'une autre portion de noir réduite en poudre fine, puis on ajoute environ 500 C. C. d'eau et on fait bouillir; après refroidissement, on pèse et on trouve ainsi la quantité de l'eau ajoutée. On filtre et on évapore à 100 ou 50 C. C. 200 C. C. du liquide filtré additionné d'un peu d'hydroxyde de potassium, on neutralise avec de l'acide acétique, et si c'est nécessaire, on clarifie avec un peu d'acétate de plomb, puis on polarise dans un tube de 200 ou 500 mm.

On a fait bouillir, par exemple, avec 350 gr. d'eau (pesée après refroidissement) 300 gr. d'un noir contenant 22,5 pour 100 d'eau; la quantité totale de l'eau s'élève à 417,5 gr. (350 + 3 × 22,5). On a ensuite évaporé 300 C. C. du liquide

¹ [L'aréomètre employé dans ce cas ne contient que 2 ou 3 degrés partagés en dixièmes; on peut aussi se servir de saccharomètre *Vivien*; voy. page 676.]

filtré à un volume inférieur à 100 C. C., puis on a ajouté de l'acétate de plomb, en complétant le volume à 100 C. C., et polarisé dans un tube de 200 mm. Si le liquide examiné marque $4^{\circ},10$, sa teneur en sucre est égale $(4,10 + 0,41) \times 0,162 = 0,73$ pour 100. Comme le liquide a été évaporé au tiers, il ne contenait primitivement que $\frac{0,73}{3} = 0,243$ pour 100 de sucre, et dans la quantité totale de 417,5 gr. correspondant à 300 gr. de noir humide, il y en a 1,014 gr., c'est-à-dire que le noir humide contient réellement 0,338 pour 100 de sucre. Si l'on connaît la quantité de noir humide qui a été employée pour une quantité déterminée de betteraves, on pourrait calculer facilement, rapportée aux betteraves, la perte que l'on éprouve par le noir. Mais comme en général on sait combien de charbon sec on emploie pour la filtration, il n'est pas difficile de déterminer la perte. Si l'on a, par exemple, filtré sur une quantité de noir (raffiné sec) égale à 15 pour 100 du poids des betteraves, la perte en sucre, rapportée aux betteraves sera $\frac{15 \times 0,436}{100} = 0,065$ pour 100, parce que la teneur en sucre du charbon en travail avec 22,5 pour 100 d'eau était égale à 0,378 pour 100, correspondant à 0,436 pour 100 dans le noir sec.

Dans l'évaporation du jus, il faut bien faire attention à ce que les appareils soient parfaitement étanches; il faut aussi veiller à ce que les monte-jus et les bacs collecteurs fonctionnent bien. C'est pourquoi il est nécessaire de rechercher souvent si les eaux de condensation et les eaux de réfrigération des différents appareils renferment du sucre. Comme le sucre, lorsqu'il est présent, ne peut jamais se trouver qu'en petite quantité, il faut évaporer ces eaux à un petit volume avec un peu de solution de potasse, puis les neutraliser, les clarifier et ensuite les polariser.

Le noir animal et sa révivification.

1° *Hydroxyde de calcium et carbonate de calcium.* — Le noir animal enlève au jus, outre le non sucre, de grandes quantités de chaux. On le révivifie en éliminant ces substances par différents procédés; celui dont on se sert ordinairement consiste à laisser fermenter le noir, puis à le laver, à le soumettre ensuite à l'action de la vapeur et à le calciner. Dans le noir qui a servi, la chaux se trouve à l'état de carbonate, qu'on a coutume d'éliminer au moyen d'acide chlorhydrique ajouté avant la fermentation. Pour connaître la quantité d'acide chlorhydrique qu'il faut employer, il est nécessaire de savoir combien le noir a absorbé de carbonate de calcium. Dans ce but, on détermine la proportion de carbonate calcaire d'abord dans le noir neuf ou révivifié, puis dans celui qui a servi et doit être traité par l'acide chlorhydrique; la différence des résultats des deux déterminations représente la quantité du carbonate de calcium absorbé, et l'on se règle sur cette quantité pour l'addition de l'acide. Le dosage du carbonate de calcium est effectué comme il a été dit précédemment à propos du noir animal (page 725). Les avis sont partagés relativement à la question de savoir combien le noir animal peut contenir de carbonate de calcium pour produire encore une bonne filtration; se basant sur la composition du noir, on admet généralement que la teneur en carbonate calcaire ne doit pas dépasser 6 à 8 pour 100; cependant dans la plupart des fabriques, on laisse monter la teneur en carbonate de calcium jusqu'à

TABLE DE SCHEIBLER

DEGRÉS BAUMÉ	DENSITÉ	TENEUR en gaz chlorhydrique p. 100	QUANTITÉS D'ACIDE CHLORHYDRIQUE NÉCESSAIRES pour l'élimination de 1, 2 . . . jusqu'à 9 parties de carbonate de calcium								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
24	1,200	40,777	1,7902	5,5805	5,5707	7,1609	8,9511	10,7414	12,5316	14,3218	16,1120
25,5	1,195	39,644	1,8414	5,6828	5,5242	7,3656	9,2069	11,0483	12,8897	14,7311	16,5725
25	1,190	38,498	1,8962	5,7924	5,6886	7,5848	9,4810	11,3772	13,2754	15,1696	17,0658
22,5	1,185	37,548	1,9546	5,9092	5,8658	7,8184	9,7729	11,7275	13,6821	15,6367	17,5915
22	1,180	36,251	2,0137	4,0275	6,0412	8,0550	10,0687	12,0824	14,0962	16,1099	18,1236
21,5	1,175	35,243	2,0715	4,1427	6,2140	8,2855	10,3567	12,4280	14,4995	16,5707	18,6420
21	1,170	34,252	2,1325	4,2650	6,3975	8,5500	10,6625	12,7950	14,9276	17,0601	19,1926
20,5	1,165	33,215	2,1979	4,3859	6,5938	8,7917	10,9897	13,1876	15,3855	17,5855	19,7814
20	1,160	32,252	2,2648	4,5297	6,7945	9,0595	11,3242	13,5890	15,8358	18,1180	20,3855
19,5	1,155	31,255	2,3356	4,6715	7,0069	9,3425	11,6781	14,0158	16,3494	18,6850	21,0206
19	1,150	30,291	2,4100	4,8199	7,2299	9,6598	12,0498	14,4597	16,8697	19,2797	21,6896
18,5	1,145	29,520	2,4898	4,9795	7,4693	9,9591	12,4488	14,9586	17,4284	19,9181	22,4079
18	1,140	28,550	2,5750	5,1409	7,7249	10,2998	12,8748	15,4497	18,0247	20,5996	23,1746
17	1,135	27,541	2,6700	5,3400	8,0099	10,6799	13,3499	16,0199	18,6899	21,3599	24,0298

10 et même 13 pour 100, mais il n'est pas convenable de dépasser 10 pour 100. — Comme 100 parties de carbonate de calcium exigent pour leur décomposition 75 parties de gaz acide chlorhydrique, il est facile de calculer avec la quantité de carbonate trouvée, la proportion d'acide chlorhydrique qu'il convient d'ajouter au noir animal. Mais comme l'acide du commerce est à des degrés de concentration très différents, *Scheibler* a dressé une table (p. 773) qui fait connaître quelle quantité d'acide chlorhydrique à une concentration déterminée, il faut employer pour éliminer une quantité donnée de carbonate de calcium.

2° *Sulfate de calcium*. — La teneur en sulfate de calcium ne doit pas dépasser 0,5 pour 100. La méthode à suivre pour le dosage de ce corps a été déjà décrite à propos du noir animal considéré comme matière première accessoire (p. 722).

Si la teneur en sulfate de calcium s'élève au-dessus de 0,5 pour 100, il faut en éliminer l'excès par ébullition avec du carbonate de sodium ou de la soude caustique. Pour chaque équivalent de sulfate de calcium il faut prendre un équivalent de carbonate sodique ou deux équivalents d'hydroxyde de sodium. Rativement à la détermination de la pureté de la soude caustique ou carbonatée, voyez aussi page 732.

3° *Substances organiques*. — Les substances organiques sont en majeure partie détruites par la calcination. Pour savoir si la calcination a été bien faite, on soumet le noir à un essai plutôt empirique que quantitatif, qui consiste à le faire bouillir pendant un certain temps avec une lessive de soude caustique et ensuite à observer la couleur du liquide filtré. A cet effet, on introduit une certaine quantité de noir (environ 25 gr.) dans un petit ballon, dans lequel on verse ensuite 100 C. C. d'eau environ, on ajoute de l'hydroxyde de potassium ou de sodium, on chauffe à l'ébullition pendant quelques instants et l'on filtre. Le liquide filtré offre une couleur plus ou moins foncée suivant la quantité des substances organiques non décomposés qui se trouvaient dans le noir; la calcination est suffisante, lorsque la couleur est jaune clair, mais elle n'a pas été poussée assez loin, si le liquide est jaune foncé ou brun. Bien que ce mode d'essai soit par lui-même inexact, il a cependant une valeur relative et avec de l'habitude et une observation attentive il permet d'effectuer des expériences comparatives. Mais il est nécessaire d'opérer autant que possible dans les mêmes conditions, c'est-à-dire qu'il faut toujours employer les mêmes quantités de noir, d'eau et d'alcali, chauffer pendant le même temps et observer le liquide filtré dans des tubes de même diamètre. La couleur doit être observée immédiatement, parce que avec le temps elle diminue d'intensité.

On a souvent essayé d'introduire dans la pratique, pour le dosage des matières organiques à l'aide du permanganate de potassium, des méthodes analogues à celle de *Wood-Kubel* pour l'analyse de l'eau; c'est ce qui a été fait, par exemple, par *Thorn*, qui recommanda sa méthode comme sûre, jusqu'à ce que *Meyer* eût démontré qu'elle était inapplicable; il en est résulté que cette méthode est maintenant tout à fait abandonnée.

4° *Pouvoir décolorant du noir animal*. — Le pouvoir décolorant peut être déterminé d'après l'effet produit sur les jus ou sirops par le noir en travail, ou bien on peut effectuer des essais en petit avec des noirs différents. Dans le pre-

mier cas, il suffit d'observer la couleur de jus avant et après la filtration, comme il a été dit page 769.

S'il s'agit au contraire d'essayer le pouvoir décolorant d'un noir déterminé, on pèse des quantités égales du noir à essayer et d'un autre noir reconnu comme de bonne qualité et pris pour type, puis on les fait agir sur des volumes égaux d'une solution de caramel, et après filtration, on examine les liquides à l'aide des colorimètres de *Stammer*, de *Duboscq* ou de *Laurent*, décrits précédemment (pages 765, 768 et 769) ou de celui de *Houton-Labillardière*.

[Le colorimètre de *Houton-Labillardière*, tel qu'il a été modifié par *J. Salleron*, se compose d'une boîte C (fig. 204), ayant la forme d'une pyramide tronquée et fixée sur un support qu'on peut élever ou abaisser à volonté.

A sa partie postérieure, cette boîte est découpée convenablement pour qu'on puisse y appliquer le visage sans être incommodé, pendant l'observation, par la lumière extérieure. A sa partie antérieure, elle est terminée par un diaphragme composé des deux plaques métalliques noircies, percées chacune de deux fentes verticales ff' parfaitement identiques. Les deux fentes de la première plaque correspondent à celles de la seconde. En avant de ces plaques, se trouve un miroir opalin R, qui sert à réfléchir la lumière diffuse à l'intérieur de l'instrument et dont on peut régler à volonté l'inclinaison par une charnière et une vis de pression. Entre les deux plaques métalliques s'engage une cuvette en verre T, formée de deux glaces séparées par

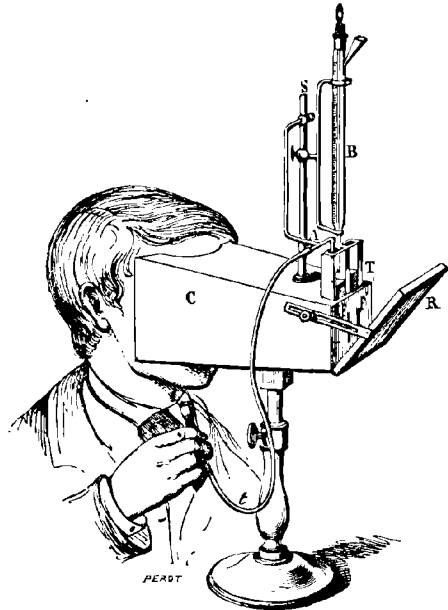


Fig. 204. Colorimètre de Salleron.

trois cloisons en verre de même épaisseur, de façon à constituer deux tubes à faces parallèles fermés par le bas. Sur sa face supérieure, la boîte porte un support en laiton S, sur lequel on fixe une burette B, divisée en centièmes de centimètre cube, que l'on remplit d'eau. Au-dessus de la burette vient se fixer, sur le même support S, un tube en platine A servant d'agitateur et plongeant jusqu'au fond du tube T; ce tube est fixé à une armature métallique creuse, à l'extrémité de laquelle on adapte le tuyau en caoutchouc t.

Pour faire une expérience avec cet appareil, on pèse 10 gr. du noir à essayer, ainsi qu'un poids égal du noir pris pour type. On place ces pesées sur deux filtres et l'on verse dans chacun de ceux-ci 50 C. C. d'une même dissolution de caramel ou de mélasse étendue d'eau. On prend 10 C. C. de dissolution filtrée sur le noir à essayer, que l'on verse dans le tube de droite, et l'on verse également dans le tube de gauche 10 C. C. de la dissolution décolorée par le noir type. Les deux disso-

lutions seront plus ou moins décolorées, et ordinairement c'est le noir type qui aura décoloré le plus. A l'aide de la burette, on verse quelques gouttes d'eau dans le tube de droite; puis par le tuyau en caoutchouc, on insuffle légèrement de l'air pour bien mélanger le liquide essayé et l'eau ajoutée. On observe ensuite, en rapprochant la tête de l'appareil, si les deux dissolutions ont exactement la même couleur. Si l'identité des teintes n'est pas encore obtenue, on continue à ajouter de l'eau par petites portions et à insuffler de l'air jusqu'à ce que cette identité se produise; l'opération est alors terminée. On lit alors sur la burette le nombre de C. C. d'eau employé, et le pouvoir décolorant du noir essayé est en raison du chiffre obtenu, c'est-à-dire que s'il a fallu ajouter 5 C. C. d'eau le pouvoir décolorant du noir essayé est à celui du noir type comme 10 est à 15. — Pour recommencer l'expérience, on n'aura qu'à faire pivoter horizontalement la burette, retirer l'agitateur et l'ensemble des deux tubes à faces parallèles, les laver avec de l'eau et les remettre en place.]

[5° *Pouvoir absorbant du noir animal pour la chaux.* — Le pouvoir absorbant du noir pour la chaux, dont la connaissance offre une importance toute particulière, peut être déterminée de la manière suivante : On prépare d'abord une solution de sucrate de chaux contenant 0,05 gr. de chaux par C. C. On introduit dans un petit ballon 10 C. C. de cette solution et l'on étend avec 90 C. C. d'eau distillée, puis on ajoute 10 gr. du noir à essayer. On agite à plusieurs reprises et, au bout de 15 à 20 minutes, on jette le tout sur un filtre. La liqueur limpide ainsi obtenue est ensuite colorée avec un peu de tournesol et titrée avec une solution d'acide sulfurique (voy. page 750). Plus est grande la différence entre la quantité de chaux qui existait primitivement dans la solution et celle trouvée par le titrage, plus est grand le pouvoir absorbant du noir pour la chaux.]

6° *Déchets du noir animal.* — Pendant le cours de la fabrication on perd une grande quantité de noir, dont une partie — la poudre produite par le frottement pendant les différentes manipulations, que l'on recueille sous forme de boue — est utilisée comme matière première dans les fabriques d'engrais, ou transformée au moyen de l'acide sulfurique, dans la sucrerie même, en superphosphate, qui est ensuite livré à l'agriculteur. — La connaissance de la teneur en phosphate de calcium offre seule de l'importance; cependant il est nécessaire pour la détermination de la valeur de ce résidu d'être aussi renseigné sur sa teneur en carbonate de calcium, parce que plus il renferme de ce dernier plus il faut d'acide sulfurique pour la désagrégation. L'essai du résidu boueux du noir consiste par suite uniquement dans la détermination de sa teneur en carbonate et en phosphate de calcium d'après les méthodes décrites précédemment (page 520 et 725)

Masse d'empli, sirops d'égout et mélasse. — Les essais à effectuer sur les masses cuites ou masses d'empli et les sirops d'égout consistent surtout à déterminer leur teneur en sucre et leur pureté; accessoirement, il est aussi nécessaire de connaître la teneur en eau et en cendre, ainsi que l'alcalinité.

1. **Masse d'empli.** — *Dosage de l'eau.* — Comme les masses d'empli sont généralement visqueuses, on ne peut pas les dessécher complètement par simple chauffage. Si l'on veut effectuer la dessiccation dans des capsules, il faut se servir de la capsule à fond plat de *Stammer* (capsule en cuivre platinée intérieurement et extérieurement, de forme elliptique, avec des diamètres de 85 et 150 mm. et

17 mm. de profondeur). Cette capsule offre une surface assez grande, sur laquelle on peut étendre en une couche très mince environ 5 gr. de la substance. Cependant il vaut mieux mélanger dans une capsule en porcelaine, à l'aide d'une baguette de verre, la masse cuite avec un poids déterminé de sable quartzéux calciné et tamisé, de façon à avoir une masse aussi homogène que possible, poreuse et sans cohérence, offrant par suite une grande surface d'évaporation; il faut aussi éviter la formation d'une croûte, qui retient fortement l'humidité. Inutile d'ajouter que le mélange avec le sable quartzéux doit être effectué avec toutes les précautions ordinaires, de façon à éviter des pertes. La dessiccation est faite avec soin, d'abord à 80°, parce que, sans cela, il se produit facilement une décomposition, qui entraîne une diminution illimitée du poids de la substance, on chauffe ensuite à 100° et enfin à 105°. Lorsqu'on ne remarque plus de diminution de poids, l'expérience est terminée. La dessiccation exige beaucoup de temps; il est indispensable de porter rapidement la masse refroidie sous en exsiccateur, parce qu'elle absorbe avec avidité l'humidité de l'air.

[Pendant la dessiccation par le procédé qui vient d'être décrit, la substance est exposée à l'action de l'oxygène atmosphérique, qui modifie sa composition. On évite cet inconvénient, en effectuant l'opération au milieu d'un courant de gaz inerte, desséché, tel que le gaz d'éclairage purifié ou l'hydrogène. On peut se servir dans ce but de l'appareil de *Laugier* représenté par la figure 205.

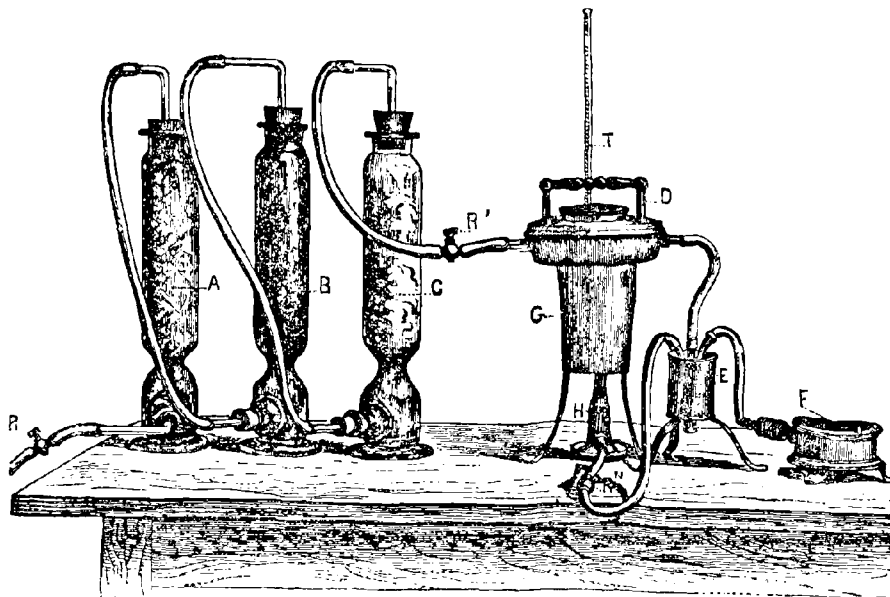


Fig. 205. Appareil à dessiccation de Laugier.

Cet appareil se compose d'une boîte cylindrique en laiton D, ayant 15 à 20 cm. de diamètre intérieur et 4 à 5 cm. de hauteur; le fond de cette boîte est muni de saillies concentriques à sections triangulaires, sur lesquelles on place une capsule en cuivre platiné contenant la substance à dessécher, de façon que celle-

ci se trouve isolée de la paroi soumise directement à l'action de la flamme du brûleur H. La boîte est fermée hermétiquement par un couvercle rodé très épais, dans lequel sont percées une large ouverture centrale garnie d'une glace, et une autre plus petite, latérale, dans laquelle s'engage à frottement un thermomètre indiquant la température du gaz. Deux tubulures placées sur le même diamètre servent l'une pour l'entrée du gaz dans la boîte, l'autre pour sa sortie; la première communique avec un appareil dans lequel le gaz s'épure et se dessèche avant de pénétrer dans la boîte, et la tubulure de sortie est reliée à un condenseur destiné à retenir la vapeur d'eau entraînée par le gaz, lequel vient ensuite alimenter le brûleur H, à l'aide duquel le chauffage est effectué. L'appareil à dessécher et à épurer le gaz se compose de trois éprouvettes A, B et C, communiquant entre elles au moyen de tubes en verre et en caoutchouc. La première contient du chlorure de calcium fondu, qui absorbe l'humidité, la seconde de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, qui retient l'ammoniaque et les hydrocarbures volatils, enfin la troisième renferme de la soude caustique ou de la chaux sodée, qui absorbe les acides carbonique et sulfhydrique et les traces d'acide sulfurique entraînées par le gaz. L'éprouvette A est reliée à la conduite du gaz par le tube à robinet R. Le condenseur E, qui est en communication avec le tube de sortie du gaz, consiste en une boîte fermée entourée d'eau et pourvue supérieurement de trois tubes, le gaz entre dans la boîte par le premier, il en sort par le second qui le conduit au brûleur, enfin le troisième tube, que l'on peut mettre en communication avec un autre brûleur quelconque, permet d'augmenter le courant du gaz sans dépasser la température à laquelle doit être effectuée la dessiccation. Lorsque le condenseur est plein, on en fait écouler le contenu en enlevant le bouchon à vis qui ferme l'ouverture dont son fond est muni. — Quand l'appareil ne fonctionne pas, on ferme les robinets R et R', afin de maintenir les éprouvettes pleines de gaz; grâce à cette précaution le contenu de celles-ci peut servir pour un grand nombre d'opérations sans avoir besoin d'être renouvelé. Le robinet R" sert pour régler le chauffage. — On peut aussi à l'aide de cet appareil doser l'eau directement; il suffit pour cela de remplacer le condenseur par un tube à boules de *Liebig* rempli d'acide sulfurique et pesé, ou par un tube en U contenant des fragments de pierre ponce imprégnés d'acide sulfurique.]

Dosage du sucre. — [Comme il est très difficile d'avoir un échantillon moyen exact lorsque la masse a commencé à cristalliser, il est convenable, pour diminuer les chances d'erreur, d'opérer sur un poids cinq fois plus grand que la prise d'essai normale de 16,35 ou 16,20 gr. On pèse donc $16,25$ ou $16,20 \times 5 = 81,75$ ou $81,00$ gr. de la substance dans une capsule en porcelaine tarée, on dissout dans l'eau chaude et on verse la solution dans un ballon jaugé de 500 C. C. On lave bien la capsule, on verse les eaux de lavage dans le ballon, on laisse refroidir, on clarifie en ajoutant 25 à 30 C. C. d'acétate de plomb, on remplit le ballon jusqu'au trait, on agite fortement, on filtre et on polarise]. Les degrés lus donnent directement la teneur centésimale en sucre. — Si l'on éprouve des difficultés pour peser exactement le multiple de la prise d'essai normale, comme c'est ordinairement le cas pour les masses cuites visqueuses des second et troisième produits, ainsi que pour les mélasses et les sirops d'égout très épais, on pèse une quantité quelconque de la substance et l'on ramène par le calcul

les degrés de rotation trouvés à la prise d'essai normale, d'après la formule $x = \frac{R \times 16,55}{P}$ ou $\frac{R \times 16,20}{P}$, suivant le saccharimètre employé, dans laquelle, x est le degré cherché, R le degré trouvé et P le poids pris pour l'essai.

[Pour doser le sucre par *inversion*, on pèse dans une capsule en porcelaine 10 gr. de l'échantillon à essayer, puis on ajoute un peu d'eau bouillante, on fait dissoudre la substance en agitant avec une baguette de verre et on verse la solution dans un ballon jaugé d'un demi-litre, en y ajoutant les eaux de lavage de la capsule et de la baguette, et on complète le volume à 500 C. C. avec de l'eau distillée. On mélange le liquide par retournement et à l'aide d'une pipette on en prend 50 C. C. (= 1 gr. de masse cuite) que l'on verse dans un ballon de 100 C. C. avec 10 C. C. d'acide sulfurique étendu. On fait bouillir pendant 15 à 20 minutes, on laisse refroidir, on neutralise avec un peu de soude et l'on remplit le ballon jusqu'au trait de jauge, on mélange bien, on filtre si c'est nécessaire et à l'aide d'une burette graduée on verse goutte à goutte le liquide filtré dans 10 C. C. de solution de *Viollette* portés à l'ébullition. La réduction achevée, on calcule comme il a été déjà dit (page 712) la teneur centésimale en sucre de la masse cuite essayée, ou on se sert de la table suivante (p. 780), dressée par *Viollette*, qui fait connaître immédiatement la richesse cherchée, en supposant la solution de cuivre titrée de façon à ce que 10 C. C. correspondent à 0,05 gr. de sucre de canne.

Lorsqu'on a affaire à des produits très foncés, il faut les décolorer. On procède alors de la manière suivante, d'après *Viollette*. On pèse dans une capsule en porcelaine 8 gr. de la substance, on les dissout comme précédemment dans de l'eau chaude et on verse la solution dans un ballon de 200 C. C. avec 10 C. C. d'acétate basique de plomb, puis on remplit le ballon jusqu'au trait avec de l'eau distillée; on mélange bien et on filtre. On prend alors 50 C. C. du liquide filtré (= 2 gr. de substance) et on les porte à l'ébullition dans un autre ballon de 200 C. C. Ayant retiré ce dernier du feu, on y verse 10 C. C. d'acide sulfurique étendu. Il se forme un précipité blanc, qu'on agglutine par une ébullition de quelques minutes, on le laisse se rassembler au fond du vase, et si la liqueur ne précipite plus par addition de quelques gouttes d'acide sulfurique étendu, on ajoute encore 10 C. C. de ce dernier et l'on fait bouillir par intervertir la masse; on procède ensuite comme il est dit plus haut.

Si la masse cuite renferme du sucre interverti (voy. p. 788), on retranche de la teneur centésimale en sucre de canne la teneur en sucre interverti multipliée par 0,95.]

Teneur en non-sucre. — La teneur en non-sucre est déterminée par différence. 100 — sucre — eau = non-sucre, c'est-à-dire le non-sucre total. On détermine ensuite la teneur en cendre, et en retranchant du non-sucre total la quantité de la cendre on a le non-sucre organique.

Teneur en cendre. — Le procédé à suivre pour la détermination de la cendre est le même que celui qui a été décrit page 745, à propos du jus. Dans une capsule en platine placée dans le fourneau à moufle, on incinère 2 à 3 gr. de la substance avec environ 5 gouttes d'acide sulfurique concentré. Le résidu de la calcination diminué de 2/10, à cause de l'acide sulfurique ajouté, donne le poids

de la *cen dre sulfatée*. Ou bien on incinère sans addition d'acide sulfurique et l'on obtient alors la *cen dre carbonatée*. Celle-ci peut ensuite être analysée par les méthodes ordinaires ; généralement, on se contente de doser le calcium, qu'on calcule sous forme de carbonate ; on indique le reste comme carbonate alcalin (de potassium). On peut aussi dissoudre simplement le résidu dans l'eau, titrer

TABLE

de Violette pour le dosage du sucre par inversion dans les masses cuites et les mélasses.

NOMBRE DE C. C. de solution sucrée employés	SUCRE pour 100	NOMBRE DE C. C. de solution sucrée employés	SUCRE pour 100	NOMBRE DE C. C. de solution sucrée employés	SUCRE pour 100
5,5	90,91	8,9	56,18	12,3	40,65
5,6	89,29	9,0	55,56	12,4	40,52
5,7	87,72	9,1	54,95	12,5	40,00
5,8	86,21	9,2	54,35	12,6	39,68
5,9	84,74	9,3	53,76	12,7	39,37
6,0	83,33	9,4	53,19	12,8	39,06
6,1	81,97	9,5	52,63	12,9	38,76
6,2	80,64	9,6	52,08	13,0	38,46
6,3	79,36	9,7	51,55	13,1	38,17
6,4	78,13	9,8	51,02	13,2	37,88
6,5	76,92	9,9	50,54	13,3	37,59
6,6	75,76	10,0	50,00	13,4	37,31
6,7	74,63	10,1	49,51	13,5	37,04
6,8	73,53	10,2	49,02	13,6	36,77
6,9	72,46	10,3	48,54	13,7	36,50
7,0	71,43	10,4	48,08	13,8	36,23
7,1	70,42	10,5	47,62	13,9	35,97
7,2	69,44	10,6	47,17	14,0	35,71
7,3	68,49	10,7	46,73	14,1	35,46
7,4	67,57	10,8	46,30	14,2	35,21
7,5	66,67	10,9	45,87	14,3	34,97
7,6	65,79	11,0	45,45	14,4	34,72
7,7	64,94	11,1	45,05	14,5	34,48
7,8	64,10	11,2	44,64	14,6	34,25
7,9	63,29	11,3	44,25	14,7	34,01
8,0	62,50	11,4	43,86	14,8	33,78
8,1	61,73	11,5	43,48	14,9	33,56
8,2	60,98	11,6	43,10	15,0	33,33
8,3	60,24	11,7	42,74	15,1	33,11
8,4	59,52	11,8	42,37	15,2	32,90
8,5	58,82	11,9	42,02	15,3	32,68
8,6	58,14	12,0	41,67	15,4	32,47
8,7	57,47	12,1	41,32	15,5	32,26
8,8	56,82	12,2	40,98		

la dissolution et calculer le résultat sous forme de carbonate de potassium. — On n'analyse pas le non-sucre organique; si l'on veut déterminer les différents éléments contenus dans la substance primitive, on opère d'après les méthodes qui sont décrites dans l'appendice.

Alcalinité. — On détermine l'alcalinité dans la substance primitive; on dissout celle-ci, on étend, on titre comme il est dit page 762, à propos des jus.

Sucre interverti. — Si la masse cuite renferme du sucre interverti, on le dose en suivant la méthode qui sera indiquée plus loin à propos du sucre brut (voyez p. 788).

Calcul du quotient de pureté. — Comme on détermine généralement la teneur en eau, on connaît par suite la quantité de la substance sèche, ce qui permet d'avoir le quotient de pureté réel; $\frac{\text{Degrés polarimétriques}}{\text{Substance sèche}} \times 100 = \text{quotient de pureté réel}$.

Détermination de la couleur. — On procède dans ce but comme il a été dit page 765, pour le jus et le sirop. Si la couleur des produits est trop foncée pour permettre une comparaison avec la couleur normale, on étend la solution avec de l'eau à un multiple du volume primitif (100 ou 200 C. C.), puis on procède à l'observation.

On a dissous, par exemple, 14 grammes d'une masse cuite contenant 68,7 pour 100 de sucre, dans 100 C. C., puis, la solution étant trop foncée, on l'a étendue à 500 C. C. et on l'a examinée au colorimètre de *Stammer*, sur lequel on a lu 44,5 millimètres, correspondant, à cause de la dilution, à $\frac{44,5}{5} = 8,9$; d'autre part, la teneur absolue en sucre de la solution est égale à 9,62 pour 100, car

$$100:68,7=14,0:x;x=9,62.$$

La couleur de la masse d'ampli rapportée à 100 parties de sucre pur, est par suite égale à 92,06, d'après l'équation :

$$9,62:8,9=100:x;x=92,06.$$

2. Sirops d'égout. — Les sirops d'égout sont analysés de la même manière que les masses cuites; la teneur en sucre, la cendre (qui est toujours rapportée à 100 parties de sucre), le quotient de pureté, etc., sont déterminés comme il a été dit précédemment. Il est convenable de déterminer le quotient de pureté réel, bien que dans la pratique on se contente généralement du quotient apparent. Comme les sirops sont liquides, on se borne souvent à déterminer leur degré aréométrique qui, après conversion en degrés saccharométriques, à l'aide de la table de la page 679 et de celle donnée plus loin (page 785) sert pour calculer le quotient de pureté apparent. Si les sirops sont très concentrés, il faut déterminer leur poids spécifique en pesant 50 ou 100 C. C. et chercher dans les tables données pages 679 et 785 à quel degré saccharométrique correspond la densité trouvée. (Voyez Mélasse).

3. Mélasse. — Dans la fabrication du sucre, on désigne sous le nom de mélasse le dernier sirop d'égout, qui contient une quantité de non-sucre telle qu'il ne peut plus par une nouvelle évaporation donner un produit susceptible de cristalliser.

[*Dosage de l'eau.* — On suit exactement la marche qui a été indiquée pour les masses cuites, en se servant de préférence de l'appareil à dessiccation de *Laugier* (p. 777).

Dosage du sucre. — La marche à suivre est à peu près la même que celle indiquée pour les masses cuites. On pèse exactement dans une capsule en porcelaine une quantité de mélasse égale à 3 fois la prise d'essai normale, soit 48,60 ou 49,05 gr.; on dissout cette quantité dans de l'eau chaude et on verse la dissolution dans un ballon de 300 C. C. On lave bien la capsule, on verse l'eau de lavage dans le ballon, on laisse refroidir, on ajoute 10 C. C. de solution de tannin et 20 à 40 C. C. d'acétate de plomb, puis on précipite l'excès de ce dernier avec du sulfate de sodium et enfin on remplit le ballon jusqu'au trait de jauge; on agite vivement et on filtre. Le liquide filtrant presque toujours avec une coloration jaune, il est nécessaire de le décolorer avec du noir animal. A cet effet, on délaye dans un verre environ 80 C. C. du liquide avec à près son volume de noir fin, on jette le tout sur un filtre, puis, lorsqu'il ne coule plus rien on verse encore sur le noir 80 à 90 C. C. du même liquide, et quand la filtration est achevée, on rejette tout le liquide filtré, pour verser enfin sur le filtre 60 à 100 C. C. de la solution clarifiée, que l'on fait passer quatre ou cinq fois sur le noir, jusqu'à décoloration complète. On examine ensuite au saccharimètre le liquide ainsi décoloré; les degrés lui donnent directement la teneur saccharine centésimale.

Le dosage du sucre par *inversion* est effectué exactement comme il a été dit précédemment à propos des masses cuites.

Sucre interverti. — Le sucre interverti est dosé dans la solution par le procédé qui sera indiqué plus loin (voyez p. 788). Lorsqu'on a affaire à des mélasses renfermant beaucoup de sucre interverti (comme c'est le cas pour les mélasses de canne, qui en renferment jusqu'à 35 pour 100), il faut opérer sur une liqueur très étendue, que l'on obtiendra en prenant, par exemple, 10 C. C. de la solution et portant son volume à 100 C. C.; le résultat trouvé devra naturellement être multiplié par 10.

Cendre. — On procède comme il a été dit pour les masses cuites. Mais comme il est difficile de peser exactement un poids déterminé de mélasse, on met environ 2 gr. de la substance dans la capsule tarée et l'on détermine ensuite exactement le poids. Pour faciliter le mélange de l'acide sulfurique avec la mélasse, *Commerson* et *Laugier* conseillent d'ajouter quelques gouttes d'eau distillée et de chauffer ensuite légèrement à l'étuve avant de verser l'acide, qui dans ces conditions détermine un boursoufflement considérable par lequel la masse est rendue plus poreuse. On chauffe ensuite à très basse température sur un bain de sable, jusqu'à ce que la masse soit presque complètement sèche; on peut alors porter la capsule dans le moufle chauffé au rouge sombre sans avoir à craindre de projection. L'incinération achevée, le poids de la cendre trouvée, multiplié 0,8, est ramené par le calcul à 100 de mélasse.]

Pour la détermination de l'*alcalinité*, du *quotient de pureté* et de la *couleur*, on procède comme pour les masses cuites.

Détermination du poids spécifique. — Dans les transactions commerciales la valeur des mélasses n'est pas fixée d'après leur teneur réelle en sucre, mais d'après leur poids spécifique, mesuré à l'aide de l'aréomètre de Baumé.

[La mélasse est ordinairement vendue à 40 ou 42° Baumé pris à la température de 15° (correspondant aux densités 1,3834 et 1,4106), avec augmentation ou dimi-

nution de prix par degrés en plus ou en moins. Pour les corrections relatives à la température, voyez page 680.]

Comme généralement la détermination de la densité d'un liquide aussi épais que la mélasse à l'aide de l'aréomètre ne peut pas donner des résultats d'une grande exactitude, il est préférable de déterminer le poids spécifique par pesée et de le convertir ensuite en degrés Baumé. La détermination du poids spécifique des mélasses offre dans tous les cas certaines difficultés; aussi doit-elle être faite avec un soin tout particulier.

Dans un petit ballon parfaitement sec, d'une capacité de 50 C.C., et dont la marque se trouve assez haut sur le col, on fait couler à l'aide d'un entonnoir, la mélasse préalablement chauffée; il faut faire en sorte que le col du ballon ne soit pas touché par la substance. On fait tomber les dernières portions à l'aide d'une baguette de verre, dont on se sert aussi pour enlever ce que l'on a pu ajouter en trop. Pour éliminer les bulles d'air que renferme souvent la mélasse, ou la verse chaude dans le ballon, ou bien on plonge celui-ci dans l'eau chaude; dans ce dernier cas, les bulles d'air montent ordinairement à la surface. On laisse ensuite refroidir, on dessèche, on remplit de nouveau jusqu'à la marque, si c'est nécessaire, et l'on pèse.

Si l'on double le poids trouvé et si on divise par 100, on obtient le poids spécifique, que l'on convertit en degrés Baumé, à l'aide de la table suivante :

DEGRÉS BAUMÉ	DENSITÉS	DEGRÉS SACCHAROMÉTRIQUES ¹		DEGRÉS BAUMÉ	DENSITÉS	DEGRÉS SACCHAROMÉTRIQUES ¹	
		Sucre pour				Sucre pour	
		100 gr.	100 C. C.			100 gr.	100 C. C.
28	1,2407	51,55	65,958	36,5	1,3584	68,19	91,265
28,5	1,2461	52,51	65,435	37	1,3447	69,19	95,040
29	1,2515	55,47	66,918	37,5	1,3510	70,20	94,840
29,5	1,2569	54,44	68,426	38	1,3574	71,20	96,647
30	1,2624	55,41	69,950	38,5	1,3638	72,22	98,494
30,5	1,2680	56,37	71,477	39	1,3705	73,23	100,347
31	1,2736	57,34	73,028	39,5	1,3768	74,25	102,227
31,5	1,2792	58,32	74,603	40	1,3834	75,27	104,129
32	1,2849	59,29	76,182	40,5	1,3901	76,29	106,051
32,5	1,2907	60,27	77,790	41	1,3969	77,32	108,008
33	1,2965	61,25	79,411	41,5	1,4037	78,35	109,980
33,5	1,3024	62,23	81,048	42	1,4106	79,39	111,988
34	1,3082	63,22	82,704	42,5	1,4175	80,43	114,009
34,5	1,3142	64,21	84,385	43	1,4255	81,47	116,155
35	1,3202	65,20	86,077	43,5	1,4316	82,51	118,121
35,5	1,3263	66,19	87,788	44	1,4388	83,56	120,226
36	1,3324	67,19	89,524				

¹ Les chiffres correspondant aux degrés saccharométriques sont ceux de la table donnée par Ch. BARDY : *Sucre de betteraves, fabrication et raffinage*, p. 287.

Degré d'épuisement d'une mélasse. — Le degré d'épuisement d'une mélasse peut être déterminé expérimentalement; dans ce but, on mélange un échantillon de la substance avec 6 à 8 fois son poids de sucre pur cristallisé en poudre grossière et l'on conserve le mélange pendant quelques jours dans une atmosphère sèche à la température de 50 à 60°. On lave ensuite un échantillon bien mélangé et exactement pesé d'après la méthode indiquée par *Scheibler* pour la détermination du rendement (voyez p. 792) et on polarise le résidu. Si la quantité du sucre cristallisable trouvé ne dépasse pas la quantité ajoutée, la mélasse doit être considérée comme épuisée; elle ne fournirait plus par conséquent de sucre cristallisable, si on la cuisait de nouveau ¹.

Extraction du sucre des mélasses. — Parmi les méthodes de traitement des mélasses pour sucre qui dans ces derniers temps ont attiré l'attention, l'osmose et l'éluion sont les procédés qui ont pris le plus d'extension.

Osmose. — Ce qu'il y a de plus important dans ce procédé c'est la détermination de la pureté du sirop osmosé comparée à celle de la mélasse avant l'osmose.

Détermination des quotients de pureté. — L'amélioration du quotient de pureté ne doit jamais être au-dessous de 5; on le détermine comme à l'ordinaire. Mais on ne devrait avoir en vue que le quotient réel, bien que généralement dans la pratique on se contente de la détermination du quotient apparent. Dans ce dernier cas, il est préférable de déterminer le poids spécifique par pesée, au lieu d'avoir recours à l'aréomètre: on convertit ensuite en degrés *Balling-Brix*. Comme la polarisation est nécessaire pour la détermination du quotient, nous ferons remarquer qu'il est très convenable, lorsqu'on a affaire à des sirops très-foncés d'employer le tannin pour leur décoloration (voyez page 699).

Dosage de l'eau. — On procède dans ce but comme il a été dit à propos des masses cuites: Dessiccation avec du sable à 100° ou mieux dans l'appareil de *Laugier* (voyez page 777).

On détermine en outre l'*alcalinité* et la *teneur* en cendre des sirops, en opérant comme pour les masses cuites. On calcule la teneur en cendre pour 100 de sucre; et on analyse celle-ci, si c'est nécessaire. (La cendre carbonatée est dissoute dans l'eau, puis titrée avec de l'acide sulfurique et le résultat est exprimé en carbonate de potassium.)

Eau d'exosmose. — On détermine la teneur en sucre, en examinant le liquide clarifié au tannin et à l'acétate de plomb dans un tube de 500 millimètres, on détermine ainsi le quotient de pureté; lorsqu'il est monté à 36, il faut interrompre l'osmose, parce que la perte en sucre serait trop grande. On ne détermine pas régulièrement la teneur en cendre des eaux d'exosmose.

Eluion. — Dans l'éluion la mélasse est traitée par la chaux (par la chaux caustique dans le procédé *Scheibler-Seyfert*, par l'hydroxyde de calcium dans le procédé *Manoury*). On prépare un mélassate de chaux, qui est ensuite traité par l'alcool de façon à en extraire un sucrate de chaux, aussi pur que possible. Les substances constituant le non sucre passent dans le liquide alcoolique, duquel l'alcool est retiré par distillation, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une lessive finale.

¹ *Gunning*, Zeitschrift für das chem. Grossgewerbe, t. IV, p. 80.

Les substances qu'il importe d'essayer sont la chaux (chaux caustique, chaux éteinte), le mélassate et le sucrate de chaux, ainsi que la lessive finale.

Chaux caustique. — La chaux destinée à la préparation du mélassate de chaux brut doit être aussi pure que possible, elle ne doit contenir qu'une très faible proportion de substance argileuse. Voyez pour son analyse, Matières premières accessoires : Chaux (page 720).

Mélassate et sucrate de chaux. — Comme l'analyse du mélassate de chaux se fait de la même manière que celle du sucrate de chaux purifié, nous ne nous servons que du nom de ce dernier produit dans la description de la marche à suivre pour l'analyse. (Le mélassate de chaux est le produit brut avec lequel on prépare le sucrate de chaux.)

Le sucrate de chaux provenant de l'éluion est un liquide épais, gris blanchâtre ou jaunâtre, se prenant en gelée par le froid, et dont la pureté dépend de la teneur en sucre et en non-sucre. Parmi les éléments du non-sucre, les alcalis offrent un intérêt tout particulier,

Teneur en eau. — Pour déterminer la teneur en eau, on dessèche au bain d'air dans une petite capsule en porcelaine 5 à 10 grammes de la substance mélangée avec du sable quartzeux calciné. La teneur en eau s'élève à 60 pour 100 environ. Bien que cette méthode ne donne pas des résultats tout à fait exacts à cause de l'absorption de l'acide carbonique de l'air par la substance, elle est cependant suffisante pour la pratique, et est pour cette raison généralement employée. •

Le dosage des autres éléments du sucrate de chaux est effectué de la manière suivante.

L'échantillon de sucrate de chaux ayant été bien mélangé, on en pèse 100 gr. qu'on arrose avec environ 100 C.C. d'eau et qu'on fait ensuite tomber dans un ballon d'un litre sec et taré. Dans le ballon on fait passer un courant d'acide carbonique lavé, en agitant constamment, jusqu'à saturation complète. Pendant la saturation, le liquide se prend d'abord en une masse épaisse gélatiniforme, qui redevient fluide une fois l'opération terminée. Le sucrate de chaux est ainsi décomposé, du carbonate de calcium se sépare et il ne reste en dissolution qu'une faible quantité de calcium sous forme de bicarbonate. Pour décomposer ce dernier et expulser l'acide carbonique en excès, on chauffe le ballon ouvert pendant une demi-heure au bain-marie bouillant, on laisse refroidir et on pèse. On obtient ainsi le poids du sucrate saturé obtenu avec 100 gr. de la substance primitive. On en prend une partie qu'on mélange bien, puis qu'on pèse dans un gobelet de verre taré et qu'on jette sur un filtre pesé. On lave complètement ce précipité à l'eau bouillante, on le dessèche et on le pèse. Le poids trouvé représente la quantité du carbonate de calcium contenu dans le poids employé pour l'essai et par suite la teneur en calcium de sucrate de chaux analysé.

On filtre ensuite le reste du sucrate saturé, et on emploie, pour terminer l'analyse, le liquide filtré; en retranchant le carbonate de calcium, on connaît la quantité de ce liquide. — Dans le liquide filtré on détermine la substance sèche ou l'eau en en desséchant une partie aliquote avec du sable quartzeux calciné. — La teneur en sucre est déterminée pour 100 parties en poids ou en volume, comme il a été dit à propos du jus de betterave. Dans le premier cas, on détermine le poids de 50 C. C. du liquide (dans un petit ballon jaugé à 50 et 55 C. C.), afin de

trouver la densité, d'après la formule $D = \frac{P \times 2}{100}$. Les 50 C. C. sont clarifiés avec

7 C. C. d'acétate de plomb (si le liquide est alcalin, il faut d'abord le neutraliser avec de l'acide acétique) et on polarise. Le calcul est ensuite facile à faire d'après l'équation :

$$\frac{p + \frac{P}{10} \times 0,1635 \text{ (ou } 0,162)}{D} = \text{sucre pour } 100,$$

dans laquelle p = degrés polarimétrique et D = densité. — Pour déterminer la teneur en cendre, on mesure, dans une grande capsule en platine, du liquide séparé par filtration du carbonate de calcium 100 C. C., qu'on évapore au bain-marie, jusqu'à ce qu'il reste un résidu sirupeux qu'on brûle à l'aide d'une flamme de gaz et qu'on incinère; après calcination, il reste une cendre calcaire blanche, qu'on traite avec précaution par le carbonate d'ammonium et qu'on pèse. Dans la cendre totale, on détermine l'acide carbonique à l'aide l'appareil de *H. Rose* ou de *Scheibler* (pages 716 et 717). Dans la solution chlorhydrique fournie par ce dosage on détermine le calcium et le potassium. Le premier est précipité sous forme d'oxalate et dosé par les méthodes pondérales ordinaires ou par titrage à l'aide du caméléon. La chaux qui n'a pas pu être éliminée par saturation est regardée comme celle qui dans la substance primitive était combinée à des acides organiques, et calculée comme telle. Dans le liquide séparé par filtration de l'oxalate de calcium, on dose le potassium comme à l'ordinaire à l'aide du chlorure de platine, etc. Généralement on ne détermine pas le potassium directement, mais par différence. (Cendre totale — acide carbonique — oxyde de calcium = oxyde de potassium.) Des nombres obtenus on déduit la composition du liquide filtré : sucre, chaux, potasse, eau et non-sucre organique; avec ces nombres, on peut aussi calculer le quotient de pureté, le quotient potasse et la proportion du sucre par rapport à la teneur en potasse.

Avec la composition du liquide filtré on peut, en tenant compte de la richesse en eau, — ou de la substance sèche dans le sucrate de chaux non étendu et non saturé, — calculer la composition de ce dernier.

Un exemple fera mieux comprendre la marche de l'analyse et le calcul. Un sucrate de chaux non étendu renfermait 63,18 pour 100 d'eau, et contenait par suite 36,82 pour 100 de substance sèche. — 100 gr. de sucrate de chaux pesaient, après dilution et saturation, 453,7 gr., et 24,3 gr. contenaient 1,123 gr. de carbonate de calcium desséché à 100°, par conséquent 453,7 gr. en renfermaient 20,96 gr. ($23,2 : 1,123 = 453,7 : x$; $x = 20,96$), correspondant 11,73 pour 100 CaO. Des 453,7 gr. de sucrate saturé qui se trouvent dans le ballon il faut retrancher 20,96 gr. de carbonate de calcium, de sorte que le poids du liquide filtré fourni par les 100 gr. de sucrate de chaux s'élevait à 432,74 gr. Une détermination d'eau a donné 94,2 pour 100 d'eau et par suite 5,8 pour 100 de substance sèche. 50 C. C. pesaient 51,035 gr., le poids spécifique était par suite égal à 1,021; 50 C. C. clarifiés à l'acétate de plomb et polarisés ont marqué au saccharimètre 27°,9; il y avait par conséquent dans le liquide saturé $\frac{27,9 + 2,79 \times 0,162}{1,021} = 4,86$ pour 100 de sucre. En outre 100 C. C. ont donné 0,542 gr. de cendre carbonatée, dans laquelle on a trouvé 0,21 gr. d'acide carbonique; la cendre sans acide carbonique pesait par conséquent 0,372 gr. et elle a donné 0,260 gr. = 0,260 pour 100 de chaux. Le reste (0,372 — 0,260 = 0,112 gr.) est la cendre sans acide carbonique ni chaux, qui, d'après ce qui a été dit précédemment, doit être compté comme de la potasse.

Le liquide saturé offrirait donc dans ce cas la composition suivante :

Sucre.	4,860 pour 100
Chaux combinée à des acides organiques.	0,260 —
Potasse.	0,112 —
Non-sucre organique (calculé par différence).	0,568 —
Eau.	94,200 —
	100,000 pour 100

Le quotient de pureté réel serait $\frac{4,86}{5,8} \times 100 = 83,8$, et le quotient apparent $\frac{4,86}{5,4} \times 100 = 90$, parce que le poids spécifique 1,021 correspond à 5°,4 *Balling-Briz*. Le quotient potasse serait 1,93 (5,8 : 0,112 = 100 : x) ; pour 100 de sucre il y a 2,30 de potasse. Le sucrate de chaux lui-même aurait, par suite, la composition suivante :

Dans 100 C. C. du liquide filtré il y a 4,86 de sucre, par conséquent 21,02 gr. pour 100 dans 452,74 gr. de liquide filtré total.

Eau.	63,18 pour 100	}	Sucre	21,02 pour 100
Substance sèche	36,82 —		Chaux (combinée au sucre et précipitable par l'acide carbonique)	11,73 —
			Chaux (combinée à des acides organiques et non précipitable par l'acide carbonique)	1,12 —
			Potasse (sans acide carbonique).	0,48 —
			Non-sucre organique.	2,47 —
			36,82 pour 100	

Lessives finales. — On les analyse comme les sirops, qui doivent d'abord être complètement saturés ; avant la polarisation, il faut neutraliser le liquide. On détermine le quotient comme à l'ordinaire, et la cendre carbonatée d'après les méthodes décrites ; parmi les différents éléments de la cendre, la potasse seule offre de l'intérêt.

Autres méthodes de traitement des mélasses. — Le procédé *Drevermann*, l'élu-tion de *Weinrich*, le procédé *Manoury*, ainsi que le procédé par substitution sont tous des méthodes dans lesquelles on prépare un sucrate de chaux ; il suffira, par suite, d'analyser ce sucrate comme il a été dit précédemment ¹.

Les *procédés à la baryte et à la strontiane*, dans lesquels on prépare un sucrate de baryte ou de strontiane, sont peu connus. Ces procédés ne sont point actuellement employés en France ; le procédé à la strontiane (d'après la patente de *Fleischer*) n'est pratiqué en Allemagne que dans deux fabriques. L'essai des produits ne saurait d'ailleurs offrir de difficultés, parce que le sucrate de baryte ou le sucrate de strontiane sont analysés comme le sucrate de chaux.

PRODUIT : SUCRE BRUT.

Les produits de la fabrication du sucre brut sont distingués en premiers produits ou sucres de premier jet et produits secondaires ou sucres de second et de troisième jets.

Le titre saccharimétrique des premiers produits oscille entre 93 et 98 pour 100 (les premiers produits avec un titre au-dessus de 99 pour 100 sont nommés sucres cristallisés) et la teneur en cendre varie de 0,5 à 2,0 pour 100. Les pro-

¹ [Voyez aussi *H. Pellet*, Méthodes d'analyses et composition des produits employés ou obtenus dans le procédé *Manoury*, in *Revue des industries chimiques et agricoles*, t. II, p. 477 et 554, t. III, p. 89.]

duits secondaires offrent une composition très variable : 87 à 95 pour 100 de sucre, 1,8 à 4 pour 100 de cendre. (On met au nombre des produits secondaires les produits de l'osmose.)

L'analyse des sucres bruts comprend le dosage : 1° du *sucré cristallisable*, 2° du *sucré interverti* ou de l'*incristallisable*, 3° de l'*eau*, 4° de la *cendre* et 5° du *non-sucré organique*. On détermine en outre, avec les données fournies par ces différents dosages (6°), le *rendement probable au raffinage*. Lorsqu'on a affaire à des produits très foncés, il est quelquefois nécessaire de déterminer la couleur.

[1° Dosage du sucre cristallisable. — Le *dosage* du sucre cristallisable peut être effectué par différentes méthodes; mais la méthode optique est celle que l'on emploie actuellement, à l'exclusion de toutes les autres, parce qu'elle est la plus rapide et en même temps la plus exacte. On suit exactement pour ce dosage les indications qui ont déjà été données précédemment (page 697, Préparation des solutions sucrées pour l'examen au saccharimètre). Sur une balance sensible au demi-milligramme, on pèse, par la méthode des doubles pesées, 16,55 ou 16,20 gr. du sucre brut à essayer, on fait tomber cette quantité dans un ballon jaugé de 100 C. C., on ajoute du tannin et de l'acétate de plomb, on agite, on remplit le ballon jusqu'à la marque, on mélange bien par agitation, on filtre et on polarise. Les degrés lus sur le saccharimètre donnent directement la teneur centésimale en sucre cristallisable du sucre brut soumis à l'essai.

2° Dosage du sucre incristallisable. — Le dosage du sucre incristallisable (sucre réducteur, sucre interverti, glucose) se fait ordinairement sur le reste de la dissolution préparée pour le saccharimètre¹. A cet effet, on mesure dans un petit ballon 5 C. C. de liqueur de *Fehling* de titre connu, qu'on étend de quatre à cinq fois leur volume d'eau; on chauffe le mélange à l'ébullition, puis on y fait tomber goutte à goutte la solution sucrée, contenue dans une burette divisée en dixièmes de C. C., jusqu'à décoloration complète de la liqueur bleue, et on lit ensuite le nombre des centimètres cubes qu'il a fallu employer pour obtenir ce résultat. Si l'on a employé, par exemple 13,5 C. C. de solution sucrée pour décolorer les 5 C. C. de liqueur de *Fehling*, le titre de cette dernière étant égal à 0,0057 gr. de sucre interverti par centimètre cube, ces 13,5 C. C., correspondant à 2,187 gr. de sucre brut $\left(\frac{16,20 \times 13,5}{100} = 2,187\right)$, contiennent $0,0057 \times 5 = 0,0285$ gr. de sucre incristallisable, et par suite 100 de sucre brut en renfermeront 1,30 grammes, $\left(\frac{0,0285 \times 100}{2,187} = 1,30\right)$.

On simplifie beaucoup le calcul en s'aidant de la table suivante (p. 789), calculée par *Ch. Bardy* pour une prise d'essai de 16,19 gr.

Pour obtenir la teneur centésimale en sucre incristallisable du sucre brut, on divise par le nombre de C. C. de solution sucrée (16,19 gr. de sucre brut dissouts

¹ [Les sucres bruts de betteraves ne renfermant pas toujours du sucre incristallisable, il faut préalablement s'assurer de la présence de ce dernier; dans ce but, on porte à l'ébullition 1 C. C. de liqueur de *Fehling*, puis on y fait tomber goutte à goutte la solution du sucre brut contenue dans une burette; lorsqu'on peut ajouter 25 C. C. de solution sucrée sans décolorer la liqueur bleue, on peut être certain que le sucre soumis à l'essai ne renferme pas de sucre incristallisable en quantité appréciable, et on n'a pas alors à effectuer le dosage de ce dernier.]

dans 100 C. C.) nécessaires pour la décoloration complète, l'un des nombres suivants, selon que l'on a employé :

LIQUEUR DE FEHLING						Le titre de la liqueur de <i>Fehling</i> étant
0,5 C. C.	1 C. C.	2 C. C.	2,5 C. C.	5 C. C.	10 C. C.	
1,544	5,088	6,176	7,720	15,441	30,835	0,00500
1,559	5,119	6,258	7,798	15,596	31,192	0,00505
1,575	5,150	6,300	7,875	15,750	31,500	0,00510
1,590	5,180	6,362	7,952	15,904	31,809	0,00515
1,606	5,212	6,424	8,029	16,059	32,118	0,00520
1,621	5,243	6,485	8,106	16,213	32,427	0,00525
1,637	5,274	6,547	8,184	16,368	32,736	0,00530
1,652	5,304	6,609	8,261	16,522	33,045	0,00535
1,668	5,335	6,670	8,338	16,676	33,353	0,00540
1,683	5,366	6,732	8,415	16,831	33,662	0,00545
1,698	5,397	6,794	8,492	16,985	33,971	0,00550
1,714	5,428	6,856	8,570	17,140	34,280	0,00555
1,729	5,458	6,917	8,647	17,294	34,589	0,00560
1,744	5,489	6,979	8,724	17,449	34,898	0,00565
1,760	5,520	7,041	8,801	17,603	35,206	0,00570
1,775	5,551	7,103	8,878	17,757	35,515	0,00575
1,791	5,582	7,164	8,955	17,912	35,824	0,00580
1,806	5,613	7,226	9,033	18,066	36,133	0,00585
1,822	5,644	7,288	9,110	18,221	36,442	0,00590
1,837	5,675	7,350	9,187	18,375	36,751	0,00595
1,852	5,705	7,411	9,264	18,529	37,059	0,00600
1,868	5,736	7,473	9,342	18,684	37,368	0,00605
1,883	5,767	7,535	9,419	18,838	37,677	0,00610
1,899	5,798	7,597	9,496	18,993	37,986	0,00615
1,914	5,829	7,659	9,573	19,147	38,295	0,00620
1,930	5,860	7,720	9,651	19,302	38,604	0,00625
1,945	5,891	7,782	9,728	19,456	38,912	0,00630
1,961	5,922	7,844	9,805	19,610	39,221	0,00635
1,976	5,953	7,906	9,882	19,765	39,530	0,00640
1,991	5,983	7,967	9,959	19,919	39,839	0,00645
2,007	6,014	8,029	10,037	20,074	40,148	0,00650
2,022	6,045	8,091	10,114	20,228	40,457	0,00655
2,038	6,076	8,153	10,191	20,382	40,765	0,00660
2,053	6,107	8,214	10,268	20,537	41,074	0,00665
2,069	6,138	8,276	10,345	20,691	41,383	0,00670
2,084	6,169	8,338	10,423	20,846	41,692	0,00675
2,100	6,200	8,400	10,500	21,000	42,001	0,00680
2,115	6,231	8,462	10,577	21,155	42,300	0,00685
2,130	6,261	8,523	10,654	21,309	42,618	0,00690
2,146	6,292	8,585	10,731	21,463	42,927	0,00695
2,161	6,323	8,647	10,809	21,618	43,236	0,00700

Dans l'exemple précédent, il suffirait, par conséquent, pour avoir la teneur centésimale en sucre incristallisable, de diviser le nombre 17,603 (correspondant au titre 0,0057 de la liqueur de Fehling dont on a employé pour l'essai 5 C. C.) par 13,5 (le nombre de C. C. de solution sucrée nécessaire pour la décoloration complète), ce qui donnerait :

$$\frac{17,603}{13,5} = 1,32 \text{ pour } 100 \text{ de sucre incristallisable.}$$

3° Dosage de l'eau. — Ce dosage est effectué par dessiccation à 110° d'une quantité pesée de sucre. On pèse bien exactement, par la méthode des doubles pesées, dans une capsule en platine tarée, 5 gr. du sucre brut à essayer. On porte ensuite la capsule dans une étuve et on élève graduellement la température jusqu'à 110°. La dessiccation exige de trois quarts d'heure à une heure environ; au bout de ce temps, on pèse de nouveau rapidement la capsule, pour la rapporter ensuite à l'étuve et la peser encore, afin de s'assurer si le poids reste constant. Mais avant d'effectuer la pesée, il est convenable de laisser refroidir la capsule sous une cloche dont l'air est maintenu sec à l'aide de chlorure de calcium, car le sucre en se refroidissant absorbe rapidement l'humidité lorsqu'il est abandonné à l'air libre. La perte de poids éprouvée par la capsule représente l'eau qui était contenue dans les 5 gr. de sucre pris pour l'essai, et cette perte multipliée par 20 donne la teneur centésimale en eau.

4° Dosage de la cendre. — Sur les 5 gr. de sucre contenus dans la capsule en platine et desséchés pour le dosage de l'eau, on verse 2 ou 3 C. C. d'acide sulfurique pur et concentré. On porte ensuite la capsule au fourneau à moufle de *Wiesnegg* (fig. 24; voyez page 4), chauffé au rouge sombre; le sucre imprégné d'acide sulfurique se boursoufle beaucoup en donnant naissance à une masse noire volumineuse, qui s'affaisse peu à peu par suite de la combustion de la matière carbonneuse produite par l'action de l'acide sulfurique et de la chaleur. On continue de chauffer jusqu'à ce que la masse soit devenue blanche et qu'on ne remarque plus de points brillants; on porte alors la capsule au rouge vif pendant quelques instants, puis on la retire du moufle, et on la laisse refroidir sous une cloche en présence de chlorure de calcium. Pour faciliter et hâter l'incinération, on peut, avant d'ajouter l'acide sulfurique, arroser le sucre avec quelques gouttes d'eau distillée, puis, après avoir versé l'acide, laisser le boursoufflement se produire et la masse se dessécher sur un bain de sable chauffé à une basse température. Il se forme alors un charbon très poreux, qui brûle dans le moufle avec une grande rapidité.

La capsule refroidie est ensuite retournée sur le plateau de la balance. Si, pour rétablir l'équilibre, on est obligé d'ajouter à côté de la capsule, par exemple 4,912 gr., $5 - 4,912 = 0,088$ gr. représenteront le poids de la cendre laissée par les 5 gr. de sucre; et ces 0,088 gr., multipliés par 0,8 (correction nécessitée par l'emploi de l'acide sulfurique, voyez page 745) et ensuite par 20, donnent la teneur centésimale en cendre du sucre brut essayé : $0,088 \times 0,8 \times 20 = 1,408$.

5° Non-sucre organique ou matières indéterminées. — Le non-sucre organique est calculé par différence et désigné généralement sous le nom de ma-

tières indéterminées. 100 — (sucre cristallisable + glucose + eau + cendre) = non-sucre organique ou matières indéterminées.

6° **Calcul du rendement présumé au raffinage.** — Le sucre cristallisable, le glucose, l'eau, la cendre et les matières indéterminées ayant été dosés comme il vient d'être dit, on évalue, dans le commerce, le *rendement présumé au raffinage* (le *titre net*) en retranchant du sucre cristallisable (du titre saccharimétrique) cinq fois le poids corrigé de la cendre et une ou deux fois celui du glucose. Si un sucre, marquant, par exemple, 95,25 au saccharimètre, renferme pour 100 : 0,60 de glucose, 2,10 d'eau, 1,72 de cendre et 1,56 de matières indéterminées, son rendement sera :

$$95,25 - (1,72 \times 5 + 0,60 \times 2) = 85,45.$$

Dans les laboratoires de l'État, on détermine le rendement présumé au raffinage en déduisant du titre saccharimétrique le poids corrigé de la cendre multiplié par 4 et celui du glucose multiplié par 2 et en outre on retranche 1,5 pour 100 à titre de déchet¹. Dans l'exemple précédent le rendement serait par suite :

$$95,25 - (1,72 \times 4 + 0,60 \times 2) - 1,5 = 85,67.$$

Méthode de Riche et Bardy. — Quel que soit le soin avec lequel sont exécutées les analyses des sucres bruts, on constate souvent de notables divergences entre les résultats obtenus par des chimistes différents au sujet du même produit. Riche et Bardy², cherchant à se rendre compte de ce fait, ont reconnu qu'il tenait au fractionnement des prises d'essai pour les différents dosages, et c'est pourquoi ils ont proposé de faire subir à la marche ordinaire de l'analyse saccharimétrique une modification consistant essentiellement dans l'emploi d'une pesée unique pour les opérations successives que nécessite cet essai. Cette modification a aussi l'avantage d'éliminer totalement les matières insolubles et de rendre beaucoup plus rapide la marche de l'analyse.

Dans une capsule en porcelaine on pèse du sucre brut une quantité cinq fois plus grande que la prise d'essai ordinaire de 16,19 gr. c'est-à-dire 80,95 gr. ; on dissout cette quantité dans 160 à 180 C. C. d'eau distillée et on laisse reposer ; on décante le liquide dans un ballon jaugé de 250 C. C., on lave la capsule quatre ou cinq fois, on verse les eaux de lavage dans le ballon, puis on remplit ce dernier jusqu'au trait de jauge et on mélange le tout par agitation. Sur le liquide ainsi préparé, on prélève 50 C. C., correspondant à 16,19 de sucre brut, et après clarification et dilution à 100 C. C. on polarise comme à l'ordinaire. Avec une autre portion du même liquide, on dose le glucose à l'aide de la liqueur de Fehling. Ces deux dosages effectués, on procède à celui de la cendre ; dans ce but, on filtre le reste de la solution et à l'aide d'une pipette convenablement

¹ [Lorsque le poids du glucose est compris entre 0,50 et 1 pour 100, on ne déduit qu'une fois ce poids, et il n'est pas tenu compte du glucose s'il y en a moins 0,50 pour 100. — Quand le poids ou la nature des cendres paraît anormal, l'administration peut faire déterminer la nature des matières minérales contenues dans les sucres, la quotité de ces matières qui n'ont pas d'influence sur le rendement et la quotité des sels à laquelle il y a lieu d'appliquer le coefficient 4 (Loi du 30 décembre 1875).]

² *Comptes rendus*, 19 juin 1876.

jaugée, on en prend une quantité correspondant exactement à 1 gr. de sucre, qu'on fait couler dans une capsule en platine tarée contenant 10 C. C. d'acide sulfurique pur; cela fait, on introduit immédiatement la capsule dans une étuve dont la température est maintenue rigoureusement à 150°; la masse ne tarde pas à noircir, puis à se boursouffler considérablement, et au bout de deux heures environ elle est assez sèche pour pouvoir être portée dans le moufle et incinérée.

Cette méthode, qui est employée dans les laboratoires de l'État, élimine toutes les matières insolubles que peuvent contenir les sucres bruts et permet de les doser au besoin; mais elle donnerait des résultats erronés, si les échantillons avaient été mélangés accidentellement ou frauduleusement, avec des substances solubles. La chaux rendue soluble par le sucre doit surtout attirer l'attention, car sa présence aurait pour résultat d'augmenter la proportion de la cendre et en même temps de diminuer le titre saccharimétrique. Pour reconnaître la présence de la chaux, on fait passer à travers une portion de la solution du sucre brut un courant d'acide carbonique; si le sucre ne renferme que la proportion de chaux normale, la liqueur ne se trouble pas d'une manière sensible, mais si la chaux est en quantité notable, il se forme un précipité plus ou moins abondant. Il faut alors précipiter cette base et la doser au moyen de l'oxalate d'ammonium, dont un excès dans la solution sucrée ne nuit aucunement à l'examen polarimétrique¹.]

AUTRES MÉTHODES D'ANALYSE DES SUCRES BRUTS.

[**Méthode des quatre cinquièmes.** — On détermine l'eau par dessiccation, le glucose, s'il y en a, par la liqueur de *Fehling*, et la cendre par incinération sulfurique; puis on prend les quatre cinquièmes du poids de la cendre et l'on considère le nombre obtenu comme représentant le non-sucre organique. La somme des poids de l'eau, de la cendre et du non-sucre organique retranchée de 100 donne le titre saccharimétrique (le sucre cristallisable), et on obtient le rendement présumé au raffinage en retranchant du titre saccharimétrique le poids de la cendre multiplié par 4. Cette méthode, purement empirique et encore employée par les essayeurs du commerce, doit être complètement rejetée².

Méthode de Payen. — Cette méthode est basée sur le traitement des sucres bruts par une solution acéto-alcoolique saturée de sucre pur, dans laquelle le sucre cristallisable est insoluble, mais qui dissout le sucre interverti (l'incristallisable) et les autres matières étrangères. On procède de la manière suivante: 10 gr. du sucre à essayer sont d'abord lavés avec 10 C. C. d'alcool absolu, afin d'éliminer les 2 ou 5 pour 100 d'eau que les sucres bruts renferment toujours; le sucre ainsi lavé est ensuite traité par 50 C. C. d'une solution alcoolique saturée de sucre pur et additionné d'acide acétique (50 gr. de sucre pur et sec, 1 litre d'alcool à 85 degrés et 50 C. C. d'acide acétique à 8°), puis lavé de nouveau avec de l'alcool à 96 ou 98 degrés; le sucre est ensuite recueilli sur un filtre, desséché et enfin pesé. Le poids trouvé représente le sucre cristallisable, et la différence entre le poids pris pour l'essai et celui du sucre cristallisable indique les substances étrangères solubles qui accompagnent le sucre.

Méthode de Scheibler. — *Scheibler* a cherché dans ces derniers temps à rendre plus exact le procédé de *Payen*, en multipliant les liquides de lavage de façon à en graduer l'action, et faisant intervenir le polarimètre.

On détermine d'abord le titre polarimétrique du sucre brut comme à l'ordinaire, puis on traite une autre portion pesée du même sucre d'abord par l'alcool absolu, puis par de l'alcool à 96 degrés saturé de sucre, ensuite par de l'alcool à 92 degrés également saturé de sucre, et enfin par la liqueur de *Payen*: le même traitement est ensuite recommencé en sens inverse, c'est-

¹ CH. BARDY, *Sucre de betteraves, fabrication, raffinage et analyse*, p. 167.

² *Voy. Compte rendu du Congrès sucrier de Saint-Quentin en 1882.*

à-dire que le résidu est lavé successivement avec de l'alcool à 92 degrés, avec de l'alcool à 96 degrés tous les deux saturés de sucre, et enfin avec de l'alcool absolu. Le sucre ainsi lavé est ensuite desséché dans un courant d'air chaud, pesé et soumis à un essai polarimétrique.

Il est maintenant facile de calculer la teneur en sucre du résidu, puisque l'on connaît son poids et son titre saccharimétrique, et en retranchant cette teneur du titre saccharimétrique du sucre brut déterminé en premier lieu, on obtient une différence qui donne la quantité de sucre entraînée dans les mélasses.

Si, par exemple, un sucre brut donne 91,30 pour 100 de résidu marquant 98,90 degrés saccharimétriques, 100 parties de ce sucre brut renferment :

$$\frac{91,30 \times 98,90}{100} = 90,50 \text{ de sucre.}$$

Si maintenant le titre saccharimétrique du sucre brut non lavé est égal à 93,85, la différence 3,55 (93,50 — 90,30) représentera le poids de sucre qui passera dans la mélasse, et le rendement présumé au raffinage sera 93,85 — 3,55 = 90,30.

Procédé de Dumas. — Ce procédé repose, comme ceux de *Payen* et de *Scheibler*, sur la purification des sucres par le lavage, mais on se sert pour évaluer les matières étrangères enlevées par ce lavage de la méthode aréométrique. Le sucre bien mélangé étant mis en contact avec la solution acéto-alcoolique saturée de sucre de *Payen*, les impuretés se dissolvent et augmentent la densité proportionnellement à la quantité contenue dans le sucre brut. Il résulte de là qu'en comparant la densité primitive de la solution et sa densité après l'addition du sucre, on peut évaluer assez exactement la proportion des matières étrangères et par suite celle du sucre cristallisable. Avec 100 C. C. de la solution de *Payen*, marquant 74 degrés à l'alcoomètre de Gay-Lussac, on agite 50 gr. du sucre brut, on filtre et dans la liqueur filtrée on plonge l'alcoomètre. Si le sucre est pur, la liqueur marque 74 degrés avant comme après le lavage, mais si le sucre est impur, le degré alcoométrique diminue, et chaque degré alcoométrique perdu correspond à 1 degré de diminution dans la richesse en sucre. Ainsi, par exemple, si l'alcoomètre marque 69°, le sucre est à 95 pour 100; s'il marque 63 degrés, le sucre est à 89 pour 100, etc. Cette méthode n'est exacte que pour les sucres titrant plus de 88 p. 100.

Procédé de Pélligot. — On dissout 10 gr. du sucre brut dans 75 C. C. environ d'eau distillée, puis on ajoute 10 gr. de chaux éteinte en poudre, on agite et on filtre. On mesure 10 C. C. de la liqueur filtrée, on les étend avec 100 à 150 C. C. d'eau, on colore avec de la teinture de tournesol, on titre avec une solution d'acide sulfurique de richesse connue et on note la quantité d'acide sulfurique employé. On mesure ensuite 10 autres C. C. de la solution de sucrate de chaux et on les fait bouillir; si la liqueur prend une teinte brune, cela indique que le sucre essayé renferme du glucose qui se détruit en devenant acide; dans ce cas il faut procéder à un second titrage sur la liqueur bouillie, titrage pour lequel on emploiera moins d'acide sulfurique qu'avant l'ébullition, parce qu'une partie de la chaux a été saturée par les acides résultant de la destruction du glucose. En multipliant par un coefficient convenable la chaux trouvée dans l'un ou l'autre cas, on a la proportion du sucre cristallisable.

Dosage du sucre cristallisable par la liqueur de Fehling. — Cette méthode n'est presque jamais employée pour le dosage du sucre cristallisable dans le sucre brut, elle est réservée pour la détermination du sucre interverti. On pèse exactement 5 gr. du sucre à essayer on les dissout dans 250 à 300 C. C. d'eau, ou les intervertit en faisant bouillir la solution après addition de 2 à 3 gr. d'acide sulfurique pur et on amène à 1 litre le volume de la liqueur refroidie. On procède ensuite comme il a été dit page 788. Si l'on a employé par exemple 25 C. C. de liqueur de *Fehling*, dont 1 C. C. correspond à 0,00465 gr. de sucre de canne, et qu'il ait fallu, 27 C. C. de la solution sucrée pour la décoloration complète, les 5 gr. de sucre essayés contiendront $\frac{0,00465 \times 25 \times 1000}{27} = 4,305$ gr. Le sucre essayé renferme donc $\frac{4,305 \times 100}{5} = 86,1$ pour 100 de sucre cristallisable.

Si le sucre contient du glucose, on fait un premier essai avant l'inversion et on note la quantité trouvée; cette quantité est ensuite retranchée de la quantité totale trouvée après l'inversion.]

APPENDICE.

ANALYSE DU NON-SUCRE ORGANIQUE.

Généralités. — On désigne sous le nom de *non-sucre organique*, la différence entre le non-sucre total et la cendre. Il comprend par conséquent les divers éléments non dosés dans les analyses industrielles, c'est-à-dire les *matières organiques* ou *matières indéterminées*. On peut diviser en trois groupes nettement caractérisés les nombreuses combinaisons qui entrent dans la composition du non sucre organique.

I. *Composés organiques acides ou pouvant jouer le rôle d'un acide.* — Acides oxalique, succinique, malique, tartrique, citrique, pectique, parapectique, métapectique; acides formique, acétique, propionique, lactique et butyrique; acides aspartique, glucique, mélassique et ulmique.

II. *Composés organiques azotés.* — Matières albuminoïdes (albumine, légumine); dérivés des substances albuminoïdes (tyrosine, leucine); ferments et corps extractifs azotés, asparagine, bêtaïne, triméthylamine.

III. *Composés organiques non azotés et non acides.* — Cellulose, pectine, parapectine, substances gommeuses et glaireuses, matières colorantes, matières grasses, huiles volatiles, mannite, alcool, amidon.

Nous devons faire remarquer que parmi les substances qui viennent d'être nommées, il en est quelques-unes qui n'ont pas encore été trouvées directement dans le jus de betterave, mais qui prennent naissance pendant le cours de la fabrication et se rencontrent dans les jus en travail. Les méthodes de recherche sont applicables à tous les jus ou sirops qui, outre le sucre de canne, contiennent des substances étrangères. (En présence de la difficulté que présente la séparation de toutes ces substances, on ne trouvera pas étonnant qu'on n'ait pas mentionné ici plusieurs corps découverts dans ces derniers temps, comme l'acide tricarballoylique, l'acide aconitique.)

Jusqu'à présent on n'a pas encore réussi à déterminer isolément chacun des éléments organiques mentionnés, parce qu'ils se trouvent en quantité trop faible.

Acides organiques ou combinaisons qui jouent le rôle d'un acide.

A. *Détermination qualitative des acides organiques.* — *Bitmann* a résumé dans les tableaux suivants la marche de l'analyse qualitative de ces corps d'après *Commerson* et *Laugier*.

TABLEAU I. — ACIDES NON VOLATILS.

<p>On dissout 20 grammes de la substance à essayer dans l'eau distillée, on acidifie avec de l'acide acétique en léger excès, on fait bouillir jusqu'à expulsion complète de l'acide carbonique et on neutralise avec une solution étendue d'hydroxyde d'ammonium exempt d'acide carbonique; on précipite ensuite avec un léger excès d'acétate neutre de plomb, on laisse digérer pendant une heure, on porte le précipité sur un filtre et on le lave à l'eau distillée bouillante, on met ensuite le précipité en suspension dans l'eau et on le décompose par l'hydrogène sulfuré; on filtre pour séparer le sulfure de plomb, on fait bouillir le liquide filtré, afin d'expulser l'hydrogène sulfuré, on ajoute quelques C. C. d'acide chlorhydrique et l'on filtre pour séparer le précipité.</p>	<p>Précipité. Paraplectine, paratine et acide paraplectique, formant un dépôt gélatineux, blanc et transparent, insoluble dans l'alcool. — Acide amorphique sous forme de flocons bruns solubles dans l'alcool.</p>	<p>Précipité. On le rend alcalin on y versant de l'hydroxyde d'ammonium et on ajoute du chlorure d'ammonium et du chlorure de calcium. Le précipité qui se forme est séparé par filtration et lavé.</p>	<p>Liquide filtré n° 1.</p>	<p>On dissout 20 grammes de la substance à essayer dans l'eau distillée, on acidifie avec de l'acide acétique en léger excès, on fait bouillir jusqu'à expulsion complète de l'acide carbonique et on neutralise avec une solution étendue d'hydroxyde d'ammonium exempt d'acide carbonique; on précipite ensuite avec un léger excès d'acétate neutre de plomb, on laisse digérer pendant une heure, on porte le précipité sur un filtre et on le lave à l'eau distillée bouillante, on met ensuite le précipité en suspension dans l'eau et on le décompose par l'hydrogène sulfuré; on filtre pour séparer le sulfure de plomb, on fait bouillir le liquide filtré, afin d'expulser l'hydrogène sulfuré, on ajoute quelques C. C. d'acide chlorhydrique et l'on filtre pour séparer le précipité.</p>	<p>Précipité. On ajoute 3 volumes d'alcool à 80 pour 100. Pas de précipité; absence des acides citrique, malique, succinique et gluconique. S'il se produit un précipité (sels de calcium de ces acides), on le sépare par filtration, on le lave à l'alcool, on le dissout dans l'acide chlorhydrique et on ajoute de l'hydroxyde d'ammonium jusqu'à réaction alcaline. Si, en chauffant cette dissolution, il ne se forme pas de précipité, l'acide citrique est absent. On filtre, s'il se forme un précipité.</p>	<p>Précipité. Acide citrique sous forme de citrate de calcium; il est moins soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide.</p>	<p>Liquide filtré n° 2.</p>	<p>Liquide filtré n° 3. On ajoute 3 volumes d'alcool à 80 pour 100. Il se produit un précipité de succinate, de malate et de gluconate de calcium. On filtre et on partage le précipité en deux moitiés.</p>	<p>Deuxième moitié du précipité. On dissout à l'ébullition dans de l'acide azotique étendu de son volume d'eau et l'on partage la solution en deux moitiés :</p>	<p>1^{re} moitié. On chauffe pendant un quart d'heure à l'ébullition. Il se produit des flocons blancs d'acide ulmique formé aux dépens de l'acide gluconique. Il ne se produit pas de flocons; absence de cet acide.</p>	<p>2^e moitié. On recherche l'acide gluconique au moyen de la solution alcaline de cuivre, qu'il réduit. L'acétate de plomb neutre et basique précipite l'acide gluconique incomplètement en solution aqueuse, et complètement en solution alcoolique.</p>	<p>1^{re} moitié. On laisse refroidir; il se dépose des cristaux prismatiques incolores de malate de calcium. On les lave avec de l'eau, on les dissout à l'ébullition et l'on précipite par l'acétate neutre de plomb. Au bout de 24 heures, du chlorure de calcium afin de précipiter complètement l'acide oxalique provenant de l'acide malique et dans le liquide filtré on recherche l'acide succinique avec le perchlorure de fer.</p>
--	--	--	------------------------------------	--	--	---	------------------------------------	---	---	--	---	---

TABLEAU II.

ACIDES NON VOLATILS RARES.

<p>Comme dans le tableau I, on dissout 20 grammes de substance, puis on précipite par l'acétate neutre de plomb, on porte les sels de plomb sur un filtre et les lave avec de l'eau distillée bouillie, jusqu'à ce que l'eau de lavage n'offre plus la réaction du plomb.</p>				
<p>Précipité.</p> <p>Il contient les sels de plomb des acides organiques, ainsi que du sulfate et du phosphate de plomb; de petites quantités de parapectine peuvent aussi se trouver dans le précipité plombique. (La pectine n'est précipitée que par l'acétate basique de plomb.)</p> <p>Pour la séparation des substances, voyez la colonne 2.</p>	<p>Liquide filtré n° 1.</p> <p>On ajoute une solution d'acétate de plomb basique en excès, on filtre pour séparer le précipité et on lave ce dernier.</p>			
	<p>Précipité.</p> <p>On le suspend dans l'eau, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré en excès, on filtre pour séparer le sulfure de plomb; dans le liquide filtré on chasse par l'ébullition l'hydrogène sulfuré, on ajoute de l'alcool et quelques centimètres cubes d'acide acétique. Il se forme un précipité, qu'on sépare par filtration.</p>	<p>Liquide filtré n° 2.</p> <p>Il contient les acides aspartique et métapectique. On ajoute quelques centimètres cubes d'une solution ammoniacale d'acétate de plomb, on laisse reposer pendant 12 heures, on filtre, on lave, on décompose par l'hydrogène sulfuré, on filtre pour séparer le sulfure de plomb, on évapore fortement le liquide filtré, on ajoute un égal volume d'acide azotique à 1,42 de densité et l'on chauffe pendant un quart d'heure. L'acide aspartique demeure indécomposé, l'acide métapectique se dédouble en acide oxalique, qui entre en dissolution, et en acide mucique, qui cristallise par le refroidissement. On filtre.</p>		
	<p>Précipité.</p> <p>Pectine et parapectine. On peut séparer ces substances de prime abord avec la légumine; dans ce but, au lieu d'acidifier faiblement l'essai primitif avec l'acide acétique, on l'acidifie fortement, on fait bouillir et l'on filtre pour séparer le coagulum.</p>	<p>Liquide filtré.</p> <p>Il peut contenir de petites quantités des acides glucique, succinique et malique, qui n'ont pas été précipités complètement par l'acétate neutre de plomb, en outre des traces des acides aspartique et métapectique, qui peuvent être reconnus après la précipitation des acides précédents avec l'azotate de calcium et l'alcool. (Voy. la colonne suivante.)</p>	<p>Cristaux.</p> <p>Les cristaux d'acide mucique lavés sont bouillis avec de l'acide azotique; l'acide mucique se transforme complètement en acide oxalique et acide tartrique, par la recherche desquels on constate la présence primitive de l'acide métapectique.</p>	<p>Eau mère.</p> <p>Elle contient de l'acide aspartique et de l'acide oxalique provenant de la décomposition précédente. On fait passer un courant d'acide azoteux (Az^2O^3); il se dégage de l'azote et en même temps il se forme, aux dépens de l'acide aspartique, de l'acide malique, que l'on recherche d'après le tableau I. En découvrant l'acide malique, la présence de l'acide aspartique dans le liquide primitif est constatée.</p>

TABLEAU III.

ACIDES VOLATILS.

<p>20 à 100 grammes de la substance à essayer (les sirops, les masses d'empli, etc., sont étendus à 25° B.), sont acidifiés fortement avec de l'acide sulfurique étendu, tout le chlore des chlorures métalliques est exactement précipité avec une solution titrée d'argent (sulfate d'argent) et l'on filtre pour séparer le précipité de chlorure d'argent. On distille le liquide tant qu'il passe des vapeurs acides, on sature exactement le liquide distillé avec de l'eau de baryte, on élimine l'hydroxyde de baryum qui a pu être ajouté en excès au moyen d'un courant d'acide carbonique, on concentre le liquide, on filtre pour séparer le carbonate de baryum et l'on dessèche le liquide filtré à 110° dans une capsule de platine.</p>			
<p>1. Résidu de la distillation.</p> <p>Il contient presque tout l'acide lactique, de faibles quantités seulement se trouvent dans le liquide distillé. On ajoute 3 volumes d'alcool et l'on distille le liquide alcoolique avec un lait de chaux. On filtre le liquide bouillant pour séparer l'hydroxyde et le sulfate de calcium, dans le liquide filtré on élimine la chaux au moyen d'un courant d'acide carbonique, on évapore, on dessèche, on reprend le résidu par l'alcool concentré, on filtre de nouveau et l'on abandonne le liquide au repos.</p> <p>En présence d'acide lactique, il se dépose des cristaux de lactate de calcium avec la forme caractéristique que l'on connaît.</p>		<p>2. Liquide distillé.</p> <p>On épuise à plusieurs reprises, avec de l'alcool bouillant à 88°, les sels de baryum préparés avec le liquide distillé, et l'on sépare par le filtre le résidu non dissous.</p>	
<p>Résidu.</p> <p>Formiate et azotate de baryum. Traces d'acétate de baryum. On dissout dans un peu d'eau et l'on précipite le baryum par le sulfate de sodium, on filtre et on mélange une partie du liquide filtré avec de l'azotate d'argent. Le citrate d'argent précipité est complètement réduit par chauffage en argent métallique (sous forme d'une pellicule miroitante). Dans une autre portion du liquide, le bichlorure de mercure est transformé en protochlorure. La présence de l'acide formique est décelée par ces réactions.</p>		<p>Solution.</p> <p>Acétate, propionate et butyrate de baryum. On évapore jusqu'à un faible résidu, on reprend avec un peu d'eau, on précipite le baryum par l'acide sulfurique, on filtre pour séparer le sulfate de baryum et on divise le liquide filtré en deux parties égales. On neutralise une partie avec de l'hydroxyde de sodium, on l'ajoute à l'autre partie et l'on distille le tout.</p>	
		<p>Liquide distillé.</p> <p>Acides butyrique et propionique.</p> <p>On les reconnaît à leur odeur et aux gouttes huileuses qui se forment lorsqu'on décompose leurs sels par l'acide sulfurique.</p>	<p>Résidu.</p> <p>Acide acétique.</p> <p>Reconnaissable à son odeur et surtout à celle de l'éther acétique qu'on produit en chauffant un de ses sels avec de l'acide sulfurique et de l'alcool.</p>

B. Dosage en bloc approximatif des acides organiques.

ACIDES NON VOLATILS			
<p>a. Précipitation par l'acétate neutre de plomb : Acides oxalique, citrique, tartrique et malique. Incomplètement : acides pectique, parapspectrique, glucoïque, mélasique, ulmique et succinique.</p>	<p>b. Précipitation par l'acétate basique de plomb : Acides pectique, parapspectrique, glucoïque, mélasique, ulmique et succinique. Parapspectrique. Incomplètement : acides aspartique et métopectique, pectine.</p>	<p>c. Précipitation par l'acétate de plomb ammoniacal : Acides aspartique et métopectique.</p>	<p>d. Pas de précipitation par l'acétate de plomb. Acides formique, acétique, lactique, propionique et butyrique.</p>
ACIDES VOLATILS			
<p>50 grammes de substance sont dissous dans l'eau distillée et acidifiés faiblement avec de l'acide acétique; on fait bouillir le liquide, afin d'expulser l'acide carbonique, on neutralise avec de l'hydroxyde de sodium (exempt d'acide carbonique), on ajoute de l'acétate neutre de plomb en léger excès et on fait digérer pendant une heure. On porte le résidu sur un filtre pesé et desséché et on lave avec de l'eau distillée bouillie, jusqu'à ce que l'eau de lavage n'offre plus la réaction du plomb (Traitement du précipité, voy. b.) Le précipité contient les sels de plomb des acides précédents et en outre du sulfate et du phosphate de plomb, si l'échantillon essayé contient des sulfates et des phosphates. On dessèche à 110° le filtre avec son contenu et on le pèse. On brûle ensuite le filtre dans un creuset de platine passé, on y ajoute le précipité et l'on chauffe au rouge sombre. Afin de faciliter la combustion du charbon, on ajoute à plusieurs reprises de petites quantités d'azotate d'ammonium, en procédant avec les plus grandes précautions et évitant surtout les projections. Après refroidissement, on pèse le creuset. Le poids du contenu du creuset retourné de celui du précipité desséché à 110° donne le poids des acides organiques, parce que le sulfate et le phosphate de plomb ne sont pas altérés par la calcination.</p>	<p>Le liquide, séparé par filtration des sels plombeux précipités par l'acétate neutre de plomb, est mélangé avec de l'acétate basique de plomb en léger excès et filtré. (Liquide filtré, voy. c.)</p>	<p>Le liquide, séparé par filtration du précipité obtenu par l'acétate basique de plomb, est mélangé avec quelques centimètres cubes de solution d'acétate de plomb ammoniacale. On laisse reposer pendant 12 heures; on filtre, on laisse égoutter et on lave une seule fois avec de l'eau distillée, à laquelle on a ajouté un peu d'acétate de plomb ammoniacal. Le précipité, desséché et pesé, est traité comme il a été décrit en a et b.</p>	<p>50 grammes de la substance à essayer (s'il s'agit de jus) se font en prendre une plus grande quantité; les sirops très concentrés doivent être étendus) sont acidifiés fortement avec de l'acide sulfurique étendu. Tout le chlore, dont la quantité a été déterminée approximativement par un dosage préalable, est exactement précipité avec une solution filtrée de sulfate d'argent. On distille ensuite le liquide séparé par filtration du chlorure d'argent, tant qu'il passe des vapeurs acides. Le liquide distillé est mélangé avec une dissolution d'hydroxyde de baryum, l'excès de celui-ci est éliminé par l'acide carbonique et la liqueur est filtrée. Elle liquide est desséché à 110° dans une capsule en platine-tortue; le résidu représente le poids des sels organiques de l'aryum, que l'on dose sous forme de sulfate ou de carbonate.</p> <p>Si la substance essayée renferme des azotates, le résidu contient aussi de l'azotate de baryum; il faut alors doser l'acide azotique, calciner le poids du sel avec le résultat obtenu et le porter en déduction.</p>

C. Détermination du poids total des acides organiques et de celui des sels organiques et inorganiques à bases minérales d'après E. Laugier.

Le procédé comprend trois opérations distinctes : *a.* Extraction des acides organiques ; *b.* Détermination du poids total des acides organiques ; *c.* Détermination du poids total des sels organiques et inorganiques à bases minérales.

a. L'extraction des acides peut être effectuée dans un appareil à épuisement quelconque. *Laugier* recommande l'appareil employé par *Schlösing* pour l'épuisement du tabac ; celui de *Scheibler* serait aussi tout à fait convenable (voyez p. 707). La substance à analyser est mélangée avec de l'acide sulfurique étendu en léger excès et avec de l'éther. On laisse l'appareil dans le bain-marie pendant 12 heures et on ajoute souvent de nouvel éther. Lorsque l'épuisement est terminé, on agite la solution à plusieurs reprises avec de l'eau ; les acides passent alors dans la solution aqueuse, tandis que les matières grasses restent dans la solution étherée.

Comme la pectine et l'acide parapectique ne passent pas dans l'extrait étheré primitif, il faut, s'ils se trouvent dans la substance essayée, les doser à part ; l'acide aspartique, l'acide ulmique et l'acide métapectique étant difficilement solubles, l'épuisement doit être continué pendant longtemps et avec beaucoup d'éther.

On divise la solution aqueuse en deux parties : l'une sert pour la détermination du poids total des acides, la seconde pour la reconstitution des sels de l'échantillon et la détermination de leur poids total.

b. Détermination du poids total des acides. — On neutralise exactement avec une liqueur titrée d'hydroxyde de baryum la première moitié de la solution aqueuse des acides versée dans une capsule en platine tarée, on évapore à moitié au bain d'air à 80°, puis on chauffe dans un courant de gaz inerte d'abord à 100° et ensuite à 200° ; à cette température tous les acides organiques perdent leur eau de combinaison ; il est nécessaire de chauffer jusqu'à ce qu'on ne remarque plus de diminution de poids. Le poids obtenu représente les sels de baryum des acides organiques ; pour obtenir le poids de ces derniers, il suffit de retrancher le poids du baryum ajouté. On fera bien de contrôler le résultat en précipitant le baryum des sels sous forme de sulfate et pesant ce dernier.

Les acides organiques volatils qui auront été l'objet d'un dosage particulier devront être retranchés du poids total des acides et inscrits à part dans le calcul de l'analyse.

c. Détermination du poids des sels. — On verse la deuxième moitié de la solution aqueuse des acides organiques sur le résidu de l'incinération (c'est-à-dire sur les cendres carbonatées) d'un poids de l'échantillon juste égal à la moitié de la prise d'essai qui a servi à l'extraction des acides ; on obtient ainsi après dégagement de l'acide carbonique les sels organiques, reconstitués dans leur état primitif. On dessèche le mélange des sels à 110° et l'on a ainsi le poids total des combinaisons salines à base minérale, déduction faite de l'acide azotique qui a disparu pendant l'incinération ; on dose cet acide directement et on en tient compte par une addition numérique.

Pour doser l'eau de combinaison, on dessèche à 200° le mélange salin.

D. Détermination quantitative séparée des acides organiques volatils. — On prépare les éthers éthyliques de ces acides et on les soumet à la distillation fractionnée. Le produit distillé, obtenu d'après le tableau B, colonne *d* (p. 798), est recueilli dans une solution de carbonate de sodium en excès et évaporé à sec ; au résidu on ajoute de l'alcool et de l'acide sulfurique en excès. L'éthérisation doit être complète au bout de 12 heures de contact. Les éthers sont purifiés avec du chlorure de calcium légèrement alcalin et soumis à la distillation fractionnée. On les recueille séparément dans une solution d'hydroxyde de baryum, qui les décompose et régénère les sels de baryum des acides pri-

mitivement existants. Le procédé est long et demande beaucoup de soins, mais, d'après *E. Laugier*, il donnerait de très bons résultats.

Les points d'ébullition des éthers des acides dont il s'agit sont les suivants :

Éther formique.	55	à	58°
Éther acétique	14		77
Éther propionique.	95		98
Éther butyrique.	114		119
Éther valérianique.	153		156
Éther caproïque.	162		165

Wachtel a dosé les acides volatils des mélasses en distillant celles-ci au bain de sable à 150°, après acidification avec 5 pour 100 d'acide sulfurique, neutralisant le produit distillé avec du carbonate de calcium, filtrant et évaporant à siccité. Le résidu, moins le calcium, est égal à la somme des acides organiques volatils.

Dosage de l'acide acétique d'après Schlösing. — On déplace l'acide acétique par un courant de vapeur d'eau en présence d'un excès d'acide tartrique. Le mélange est placé dans un tube de verre entre deux tampons d'amianté; ce tube est entouré d'un manchon également en verre, dans lequel on fait arriver de la vapeur d'eau; il est ouvert à celle de ses extrémités qui est placée du côté de l'arrivée de la vapeur et il est relié à l'autre extrémité avec un réfrigérant qui condense l'acide acétique distillé et le conduit dans une solution titrée d'hydroxyde de baryum. Si l'acide acétique est exempt d'autres acides volatils, il suffit de reprendre simplement le titre de la solution barytique, mais si d'autres acides volatils sont présents, il faut préparer les éthers des acides. On doit alors remplacer dans le récipient la solution d'hydroxyde de baryum par une solution de carbonate de baryum.

E. Dosage des acides oxalique, citrique et malique. — Si parmi les acides organiques non volatils il n'y a que les acides oxalique, citrique et malique, on peut séparer quantitativement ces derniers des autres combinaisons. On se sert de la méthode d'extraction par l'éther mentionnée précédemment (d'après *Schlösing*). L'extrait éthéré est traité par un lait de chaux, afin de transformer les acides en leurs sels de chaux; ceux-ci sont portés sur un filtre et lavés à l'alcool; il ne reste que les sels des acides oxalique, citrique, malique et phosphorique, ainsi qu'un peu de chaux caustique. On élimine ensuite par lavage à l'eau bouillante le citrate et le malate de calcium, ainsi qu'un peu d'hydroxyde de calcium.

Acide oxalique. — Le précipité non dissous est dissous sur le filtre dans l'acide chlorhydrique; par neutralisation avec l'hydroxyde d'ammonium on précipite l'oxalate et le phosphate de calcium, et on redissout ce dernier en acidifiant avec de l'acide acétique. On sépare l'oxalate de calcium par le filtre, on le lave, on le calcine et on le pèse sous forme de carbonate de calcium. *Laugier* le transforme en sulfate.

Acide citrique. — La solution aqueuse de citrate et de malate de calcium obtenue précédemment est mélangée avec un excès de carbonate d'ammonium; on a alors en solution, après séparation du carbonate de calcium par le filtre, les sels ammoniacaux des acides citrique et malique.

L'acide citrique est séparé de l'acide malique au moyen de l'acétate de plomb; la séparation est basée sur ce fait que l'acide malique n'est pas précipité en présence d'acide citrique. Il faut par conséquent précipiter l'acide citrique avec beaucoup de précaution et fractionner l'addition de l'acétate de plomb. L'opération doit être répétée plusieurs fois; les précipités sont rassemblés sur un filtre. Dans les dernières opérations on recherche si le précipité renferme du malate de plomb en y ajoutant de l'acide acétique, qui dissout le malate de plomb, mais laisse le citrate non dissous. Si tout se

dissout, il n'y a pas d'acide citrique dans la liqueur, la précipitation de l'acide citrique est complète; s'il reste un résidu insoluble, on neutralise la prise d'essai, on l'ajoute au liquide primitif et l'on filtre. On lave sur le filtre le précipité de citrate de plomb, on le dessèche et on le pèse; on transforme ensuite par calcination le sel de plomb en oxyde et par différence on a la proportion de l'acide citrique.

Acide malique. — Après avoir séparé le citrate de plomb par le filtre, on mélange le liquide filtré avec un excès d'acétate de plomb et un volume d'alcool absolu. Le malate de plomb est complètement précipité. Au bout d'une heure, on filtre, on lave le précipité avec de l'alcool à 50° et on le dessèche à 110°; on incinère et du poids de l'oxyde de plomb on déduit la quantité d'acide malique.

Remarque. — D'après *Laugier*, la séparation des acides citrique et malique n'est jamais tout à fait complète, parce que le précipité de citrate de plomb retient toujours un peu de malate, et réciproquement. C'est pourquoi il conseille d'effectuer la précipitation avec précaution et de diviser le précipité en trois parties; la première partie consisterait alors en acide citrique pur; la seconde en acide citrique et acide malique (mêlés à parties égales) et la troisième en acide malique pur. Pour obtenir la première partie, on arrête l'addition de l'acétate de plomb avant la précipitation complète de l'acide citrique; pour obtenir la seconde, on dépasse un peu dans le liquide filtré la précipitation par le plomb et l'on sépare le précipité par filtration; avec le liquide filtré on obtient alors la troisième partie comme il a été décrit précédemment. En opérant ainsi, on arrive à des résultats plus rigoureux.

Ce procédé, indiqué par *Schlösing*, peut être simplifié de la manière suivante: On ne prépare pas les sels de calcium des acides en question, mais on enlève ces derniers

l'extrait éthéré avec de l'ammoniaque étendue. De la solution alcaline des sels ammoniacaux des acides oxalique, citrique et malique, on précipite le premier acide sous forme d'oxalate de calcium en ajoutant du chlorure de calcium, tandis que dans le liquide filtré débarrassé du chlorure de calcium en excès par le carbonate d'ammonium on dose les deux autres acides comme il a été dit précédemment.

II. Substances organiques azotées, acide azotique et ammoniaque. — L'azote total comprend l'azote de l'acide azotique, de l'ammoniaque et celui des combinaisons organiques. On obtiendra par conséquent l'azote organique, si de l'azote total on retranche le poids de celui qu'on a trouvé sous forme d'acide azotique et d'ammoniaque. Le dosage lui-même est effectué en trois opérations: *a.* Dosage de l'azote total; *b.* Dosage de l'azote sous forme d'acide azotique; *c.* Dosage de l'azote sous forme d'ammoniaque.

a. Dosage de l'azote total. — Ce dosage est effectué d'après la méthode de *Will et Varrentrapp*, par calcination de la substance avec de la chaux sodée¹. L'azote est expulsé des combinaisons organiques et des azotates sous forme d'ammoniaque. On recueille l'ammoniaque dans une quantité mesurée d'acide normal et on en détermine la quantité en reprenant le titre de l'acide avec un alcali normal (on peut aussi, si l'on a employé de l'acide chlorhydrique normal, précipiter par le chlorure de platine le chlorure d'ammonium formé et peser le précipité sous forme de chlorure de platine et d'ammonium).

b. Dosage de l'acide azotique. — On se sert dans ce but de la méthode de *F. Schulze*, modifiée par *Schlösing*².

On mesure le bioxyde d'azote formé par l'action du protochlorure de fer sur la substance contenant l'acide azotique et l'on compare le résultat avec le volume obtenu dans les mêmes conditions avec un poids connu d'azotate de potassium pur.

Il est convenable, comme cela se fait maintenant dans la plupart des laboratoires

¹ FRÉSENIUS, *Analyse quantitative*, 4^e édit. française, p. 627, voyez aussi Chap. IX. *Engrais commerciaux, Dosage de l'azote.*

² *Wulfert, Zeitschrift f. anal. Chem.*, t. IX, p. 400.

des stations agronomiques de l'Allemagne, de faire réabsorber le bioxyde d'azote formé par une solution de protochlorure de fer et de retrancher du volume mesuré la petite quantité de gaz qui peut rester non absorbée.

Exemple. Une solution de 0,3 gr. d'azotate de potassium (= 0,1602 gr. AzO^5 , ancienne formule et ancien équivalent) a dégagé 15,4 volumes de gaz, et sous la même pression et à la même température 10 gr. de la substance essayée en ont dégagé 12,3 volumes. Après réabsorption par le protochlorure de fer il est resté 0,5 volumes; on ne doit par conséquent compter que 11,8 comme bioxyde d'azote. D'après la proportion $15,14 : 11,8 = 0,1602 : x$ et l'équation :

$$x = \frac{0,1602 \times 11,8}{15,4},$$

on déduit que dans 10 gr. de la substance il y avait 0,1227 gr. d'acide azotique = 1,227 pour 100. Il résulte de là que la quantité de l'acide sous forme d'acide azotique est égale à 0,318 pour 100 ($54 : 14 = 1,227 : x$).

c. Dosage de l'ammoniaque. On peut employer pour l'expulsion de l'ammoniaque de la substance la méthode de *Boussingault* (distillation avec de la magnésie calcinée) ou celle de *Schlösing* (traitement par un lait de chaux à froid). D'après *Boussingault*, on introduit la substance dans une cornue *a* (fig. 206), contenant de l'oxyde de magnésium

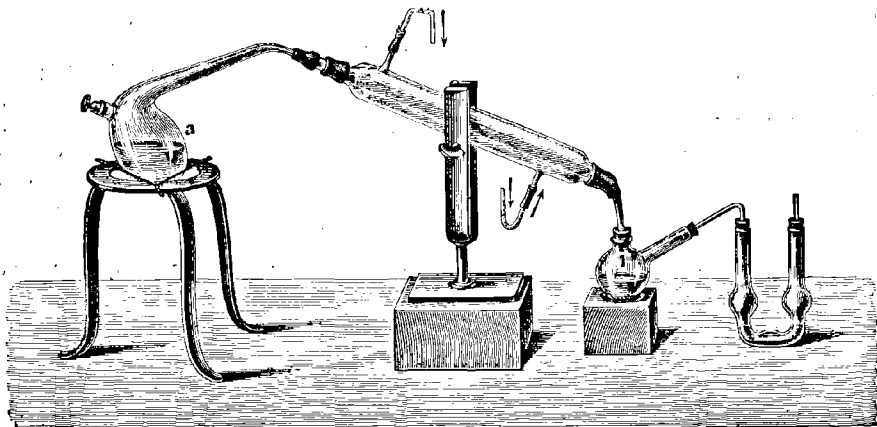


Fig. 206. Appareil pour le dosage de l'ammoniaque d'après Boussingault.

délayé dans l'eau, qui expulse l'ammoniaque à chaud, sans toucher aux substances organiques azotées. La cornue communique avec un réfrigérant de *Liebig*, celui-ci avec un récipient et un tube en U; ces deux derniers renferment une quantité plus que suffisante d'acide normal rougi avec du tournesol. Il faut chauffer jusqu'à ce que les gouttes de liquide qui tombent du réfrigérant ne bleussent plus l'acide du récipient aux points de contact. On verse avec soin le contenu du récipient et du tube en U dans un gobelet de verre et l'on titre le reste de l'acide non combiné avec un alcali normal. Avec les données ainsi obtenues on peut calculer facilement la teneur en ammoniaque.

On peut aussi doser l'ammoniaque par la méthode pondérale sous forme de chlorure de platine et d'ammonium; il suffit pour cela d'ajouter dans le récipient une quantité convenable d'acide chlorhydrique ordinaire. 100 parties de chlorure de platine et d'ammonium correspondent à 7,64 parties d'ammoniaque ou à 6,295 d'azote.

La méthode de *Schlösing*, bien que plus simple, est plus longue que la précédente,

c'est pourquoi nous renvoyons pour sa description au *Traité d'analyse quantitative de Fresenius* (4^e édit. française, p. 191).

Relativement au dosage de l'azote contenu dans la substance sous forme de combinaisons ammoniacales au moyen de l'hypobromite de sodium, à l'aide de l'azotomètre, nous devons renvoyer à ce qui a été dit précédemment relativement à cette méthode, page 511.

Dosage séparé de quelques substances organiques azotées. — Albumine. — On chauffe le liquide (jus de betterave, etc.) à l'ébullition, on filtre, on lave, on dessèche à 110° et l'on pèse; la teneur en cendre du coagulum est déterminée séparément et portée en déduction.

Légumine. — Comme la légumine ne se coagule pas à l'ébullition, il faut la précipiter par l'acide acétique. On porte le précipité sur un filtre, on le lave avec de l'eau contenant de l'acide acétique, on le dessèche à 110°, on le pèse et on inscrit son poids après déduction de la cendre.

Albumine et légumine. — La séparation et le dosage de ces deux corps dans un même liquide ne donnent pas de résultats certains. On les précipite ensemble par ébullition en ajoutant quelques gouttes d'acide acétique, et l'on traite le précipité comme plus haut.

Le précipité d'albumine renferme généralement des corps pectiques; c'est pourquoi il est nécessaire, lorsqu'il s'agit de déterminations exactes, d'effectuer un dosage d'azote, et l'on déduit le poids de l'albumine (et de la légumine) en multipliant l'azote trouvé par le facteur 6,25.

Schulze, Ulrich et Barbieri désignent les substances azotées qui se trouvent dans le marc de la betterave sous le nom de *matières albuminoïdes insolubles* et ils en calculent la quantité en multipliant par 6,25 la teneur en azote du marc.

Ils séparent les matières albuminoïdes solubles par coagulation avec addition d'acide acétique, mais ils calculent la teneur en albumine avec la teneur en azote du jus déterminée après séparation du coagulum.

Leucine et tyrosine. — La leucine est soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, précipitable par l'acétate basique de plomb, non précipitable par le tannin. Elle peut être séparée des corps albumineux par l'alcool bouillant, dans lequel elle cristallise par le refroidissement. La tyrosine est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, les acétates neutre et basique de plomb ne la précipitent pas; elle peut être reconnue à l'aide du réactif de *Millon* (azotate de mercure), qui produit avec la tyrosine un précipité rouge floconneux.

Asparagine. — Pour la recherche qualitative de l'asparagine, voyez page 796. *Sachsse* a indiqué pour son dosage une méthode exacte¹. D'après ce chimiste, l'asparagine est décomposée à l'ébullition par l'acide chlorhydrique en acide aspartique et chlorure d'ammonium. L'azote séparé sous forme de chlorure d'ammonium est dosé dans l'azotomètre de *Knop* (voy. page 511). 14 parties de cet azote correspondent à 152 parties d'asparagine.

Une autre méthode assez compliquée, décrite par *Sachsse*, pour doser tous les corps amidés d'après la teneur en azote, est basée sur leur décomposition par l'acide azoteux².

Champion et Pellet ont fait connaître pour le dosage approximatif de l'asparagine une méthode qui repose sur l'annulation de son pouvoir rotatoire à l'aide de l'acide acétique ajouté dans la proportion de 10 pour 100. On fait deux essais polarimétriques: l'un sur le jus naturel, l'autre sur le même volume du jus dans lequel on a ajouté préalablement un poids connu d'asparagine pure. Par la comparaison des deux obser-

¹ Journal f. prakt. Chemie, nouv. série, t. VI, p. 118.

² Landwirthschaftliche Versuchsstation, t. XVII, p. 321.

vations polarimétriques, avant et après l'addition d'acide acétique au jus déféqué par 10 C.C. d'acétate de plomb, on calcule la teneur approximative en asparagine.

Bétaine. — Pour la *recherche qualitative* de cette combinaison, découverte par Scheibler dans la betterave, on procède comme il suit. On acidifie fortement le jus avec de l'acide chlorhydrique et on le mélange avec une petite quantité d'une solution de phosphotungstate de sodium. On sépare le liquide du précipité formé, et on le mélange avec une nouvelle quantité du précipitant. Au bout de 8 à 14 jours, il se sépare un précipité cristallin; on exprime le liquide qui imprègne les cristaux et on traite ceux-ci par un lait de chaux. Il se forme du phosphotungstate de calcium insoluble, tandis que la bétaine entre en dissolution. On filtre la liqueur, on lave le résidu et on élimine par un courant d'acide carbonique l'hydroxyde de calcium dissous dans le liquide filtré. Le liquide filtré réduit par évaporation laisse déposer des cristaux de bétaine impure, qu'on purifie par recristallisation dans l'alcool absolu et ébullition avec du charbon animal. — La bétaine est facilement soluble dans l'eau et l'alcool et elle n'exerce aucune action sur le rayon lumineux polarisé (ces deux caractères la distinguent très nettement de l'asparagine); elle cristallise en grands cristaux déliquescents à l'air, et n'est pas précipitable par l'acétate de plomb basique. Lorsqu'on la chauffe, elle dégage l'odeur de la triméthylamine.

Pour *doser la bétaine*, on rassemble sur un filtre les cristaux impurs préparés comme il a été dit plus haut, on les lave avec de l'acide sulfurique étendu et on les dessèche. On détermine ensuite la teneur en ammoniacque ou en azote du résidu en le calcinant avec de la chaux sodée. 1 partie d'ammoniacque correspond à 0,82 d'azote ou à 8,36 parties de bétaine anhydre. (Les résultats sont un peu trop faibles, à cause de l'insolubilité incomplète du phosphotungstate de bétaine, mais ils sont relativement comparables.)

Triméthylamine. — La triméthylamine, $Az(CH^3)^3$, se reconnaît à l'odeur caractéristique de saumure de harengs qui se développe lorsqu'on traite la substance soumise à l'essai par des alcalis. Elle est déplacée de ses sels par les alcalis (hydroxyde de potassium ou de sodium) et on peut l'isoler par agitation avec de l'éther (dans un appareil à épuisement). Il faut reprendre la solution éthérée avec de l'eau et titrer directement la solution aqueuse, si l'ammoniacque est absente. En présence d'ammoniacque, il faudra évaporer l'extrait éthéré avec de l'acide chlorhydrique, reprendre le résidu par l'alcool, distiller le chlorhydrate de triméthylamine avec de l'hydroxyde de potassium et titrer le liquide distillé avec un acide normal.

III. Substances organiques non azotées. — **Cellulose.** — Pour doser la cellulose, il faut épuiser successivement la substance à essayer par l'eau, les alcalis, les acides, l'alcool et l'éther. Le résidu insoluble, qui est de la cellulose presque pure, est desséché à 100° et pesé. Il est convenable de reprendre le résidu par une solution alcaline de cuivre et de le précipiter de cette dissolution par l'acide acétique. On dessèche ensuite et on pèse le précipité lavé, qui se compose de cellulose pure.

Pectine et parapectine. — Ces deux corps ont la même composition et présentent une grande analogie dans leurs réactions. Ils se distinguent cependant en ce que la pectine n'est précipitée que par l'acétate basique de plomb, tandis que la parapectine l'est à la fois par l'acétate basique et l'acétate neutre. Pour la *recherche qualitative* dans les jus de betteraves, on élimine l'albumine et la légumine par coagulation, et on mélange le liquide filtré avec de l'alcool; on purifie le précipité par redissolution dans l'eau et précipitation par l'alcool. Pour le *dosage*, il faut préalablement éliminer l'acide pectique, qui est également insoluble dans l'alcool, au moyen du chlorure de calcium, qui le précipite sous forme de pectate de calcium. Dans le liquide filtré on précipite l'excès de calcium par l'oxalate de sodium, puis on ajoute encore de l'alcool au liquide filtré, jusqu'à ce que le liquide en contienne environ 40 pour 100. On chauffe en-

suite à 70°; la pectine et la parapectine sont ainsi complètement précipitées avec les composés albuminoïdes. On lave le précipité par décantation, on le jette sur un filtre sans plis et taré, on dessèche à 110° et on pèse. Dans ce précipité on dose l'azote, dont le poids multiplié par 6,25 donne celui des composés albuminoïdes, et par différence on obtient le poids de la pectine et de la parapectine.

Pectose. — Pour doser la pectose, on suit la méthode de *Schlösing*, qui consiste à la transformer en acide pectique par ébullition avec du carbonate de sodium. Mais l'acide pectique préexistant doit d'abord être précipité et dosé. La substance desséchée à une basse température est épuisée avec de l'acide chlorhydrique alcoolisé (1 HCl + 4 alcool), afin de mettre l'acide pectique en liberté. On élimine l'acide chlorhydrique par lavage avec de l'alcool à 35° et l'on ajoute un poids connu d'oxalate d'ammonium (2 parties pour 1 partie d'acide pectique). On filtre pour séparer le résidu insoluble et dans le liquide filtré on précipite les acides oxalique et pectique par l'acétate de calcium, on filtre, lave, dessèche à 100° et pèse. Du poids du précipité il faut retrancher celui de l'oxalate de calcium qu'il renferme. La différence est le poids du pectate de calcium.

Le résidu de pectose insoluble dans l'oxalate d'ammonium est chauffé pendant une demi-heure à 80° avec une solution de carbonate de potassium dans l'alcool à 36°; l'acide pectique ainsi formé est dosé comme plus haut.

Matières gommeuses. — Ces substances sont faciles à reconnaître et peuvent toutes être séparées par l'alcool. La *gomme de betterave* ou *frai de grenouille* ne se rencontre qu'accidentellement dans les liquides sucrés. Cette substance, dont on n'observe guère la formation qu'au sein des jus de betteraves, et surtout de ceux provenant des presses continues, est encore mal définie; mais elle est facilement reconnaissable à son aspect spécial et à sa facilité de reproduction par ensemencement dans les jus et les liquides sucrés impurs, desquels on peut l'isoler et la doser à l'aide de l'alcool.

Mannite. — Cette substance ne se trouve que dans les solutions sucrées qui ont subi la fermentation visqueuse. Pour l'isoler, *Scheibler* décompose complètement le sucre du jus au moyen de la levure et il évapore à siccité le liquide fermenté. Le résidu est ensuite repris par l'alcool bouillant, qui dissout la mannite et la laisse cristalliser par le refroidissement. La mannite est presque inactive au point de vue optique, elle se dissout dans l'acide sulfurique sans noircir (distinction d'avec le sucre de canne) et elle ne brunit pas une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (distinction d'avec le sucre interverti).

Sucre interverti. — Le sucre interverti se rencontre dans le jus des betteraves non mûres ou altérées; il se trouve également dans les jus en travail, lorsque les opérations ne sont pas conduites avec soin.

On ne sait pas encore d'une manière positive si le sucre réduisant la solution de *Fehling*, qui se rencontre dans les betteraves, est réellement du sucre interverti; on ignore aussi si dans le jus de betterave il se trouve à côté du sucre interverti seulement de la dextrose ou de la lévulose, ou bien si ces deux derniers sucres accompagnent en même temps le premier. C'est pourquoi, jusqu'à présent, on désigne sous le nom de sucre interverti tout sucre réducteur qui se trouve dans le jus de betterave, et cela surtout parce que jusqu'à présent on manque de méthodes exactes pour les séparer.

La *recherche qualitative* du sucre interverti sera effectuée d'après les indications qui ont été données à ce sujet à propos du glucose, puisque la recherche n'est également basée que sur la réduction de certains oxydes métalliques; le *dosage* offre beaucoup de difficultés. S'il n'y a que du sucre interverti, et pas de saccharose, on se reportera à ce qui a été dit à propos de la méthode par inversion (p. 700). Si, à côté du sucre interverti, il y a de la saccharose (jus de betterave, jus en travail, etc.), on ne possède jusqu'à présent aucune méthode absolument exacte, parce que tous les procédés qui

reposent sur la réduction des oxydes métalliques sont influencés par ce fait que la saccharose en solution alcaline avec du sucre interverti possède également un pouvoir réducteur et celui-ci varie avec les proportions dans lesquelles les deux sucres sont mélangés. C'est pourquoi on ne peut pas obtenir des nombres absolument exacts; on arrive à des résultats suffisamment précis de la manière suivante :

On clarifie à l'acétate de plomb les jus de betterave et les jus en travail, afin d'éliminer les substances réductrices, comme les acides organiques, qu'ils peuvent contenir; on précipite le plomb en excès en ajoutant avec précaution du carbonate de sodium et on filtre. Avec la substance à essayer on prépare une pareille dissolution de façon qu'elle renferme 0,5 pour 100 de sucre interverti, et l'on opère en faisant en sorte d'ajouter une quantité toujours égale de la solution sucrée à un volume déterminé de solution de *Fehling*, on fait bouillir pendant dix minutes et dans le liquide filtré on recherche la présence du cuivre. S'il y a encore du cuivre, il faut répéter l'expérience avec moins de liqueur cuprique; on continue ainsi jusqu'à ce que le liquide filtré soit exempt de cuivre. Lorsqu'on a affaire à des produits très foncés, on procède exactement de la même manière, après les avoir convenablement étendus.

[**Saccharimètre simplifié pour râperies.** — Depuis le tirage des feuilles précédentes, *la Sucrierie Indigène et Coloniale* (25 septembre 1883), a publié la description d'un nouveau saccharimètre imaginé par *H. Trannier* (d'Arras). Cet appareil, beaucoup plus simple et plus facile à manier que ceux décrits précédemment, se compose d'une lunette verticale montée sur une planchette destinée également à fixer la lampe quand celle-ci est nécessaire. Contrairement à ce qui a lieu dans les autres saccharimètres, le tube renfermant le liquide sucré n'est pas d'une longueur fixe; cette longueur est variable au moyen d'une disposition ingénieuse, et c'est l'épaisseur du liquide traversé par le rayon lumineux qui sert à mesurer sa richesse saccharine. L'instrument est gradué en conséquence et indique la teneur du liquide en sucre à un centième près. Pour amener le saccharimètre au degré correspondant à la richesse du liquide, il suffit simplement d'arriver à mettre bout à bout deux franges noires très visibles, qui font dans la lunette l'office de deux teintes à rendre semblables dans le saccharimètre *Soleil-Duboscq*, ou des deux demi-cercles d'intensité lumineuse différente à égaliser d'intensité dans le saccharimètre *Laurent*.]

5° Baumé, à la température de 15° correspondent à	4,28	pour 100 d'extrait
4° — — — — —	à 6,25	—
5° — — — — —	à 7,96	—
6° — — — — —	à 9,78	—
7° — — — — —	à 11,49	—
8° — — — — —	à 13,18	—
9° — — — — —	à 14,96	—
10° — — — — —	à 16,55	—
11° — — — — —	à 18,56	—
12° — — — — —	à 20,16	—

Voyez page 677 pour la correspondance des densités avec les degrés Baumé.]

Matières premières.

Les matières premières de la fabrication de la bière sont : l'eau, le houblon, l'orge (et la poix).

Eau. — [L'eau destinée à la fabrication de la bière doit, en général, présenter les qualités que l'on exige des bonnes eaux potables. Elle ne doit donc avoir ni odeur ni saveur particulières, et ne pas marquer plus de 50 à 40° hydrotrimétriques (voy. page 10), c'est-à-dire qu'elle doit être douce ou peu chargée en sels; c'est pour cela que l'on préfère l'eau de rivière ou de source à l'eau de puits, qui offre presque toujours une dureté assez grande; il faut en outre qu'elle ne tienne aucun corps solide en suspension et qu'elle ne soit pas souillée par des matières organiques. Pour le brassage, mais non pour le mouillage, on peut cependant se servir d'une eau fortement séléniteuse (chargée de sulfate de calcium) et malgré cela obtenir une bière d'excellente qualité; le sulfate de calcium, qui est plus soluble à froid qu'à chaud, se précipite pendant la coction du moût et facilite beaucoup sa clarification¹. En Angleterre, on admet que pour produire une bonne bière une certaine proportion de sulfate de calcium est indispensable et certains brasseurs vont même jusqu'à mélanger de la poudre de gypse avec l'eau destinée au brassage. Lorsqu'on n'a à sa disposition que des eaux troubles ou chargées de matières organiques altérées ou non, il est indispensable de les laisser reposer, avant de s'en servir, dans de grands réservoirs, et, si cela ne suffit pas, de les filtrer à travers des couches de sable, de gravier et de charbon, et au besoin on détruira les matières organiques azotées au moyen de l'acide sulfureux, sans que l'on ait à craindre que cet acide exerce une action nuisible sur la fabrication.]

L'essai d'une eau destinée à la fabrication de la bière n'exige pas de précautions particulières (voy. page 1). Dans certains cas, lorsqu'il s'agit de savoir si une eau pourra convenir pour le maltage, il faut effectuer des expériences de mouillage avec de petites quantités d'orge, mais en n'en prenant pas moins de 400 à 500 gr.

Houblon. — [Haberlandt indique le procédé suivant, lorsqu'on veut apprécier

¹ [L'eau employée par la brasserie Bass et Cie à Burton on Trent (Angleterre) pour la préparation du *burton-ale*, renommé pour son excellente qualité, renferme par litre 0,791 gr. de sulfate de calcium.]

la qualité du houblon et la proportion de ses éléments : On choisit avec soin un échantillon moyen de cent cônes, que l'on prend dans différents points du lot à essayer ; on note le poids de cet échantillon, qui généralement oscille entre 10 et 20 gr. On épluche ensuite les cônes sur un tamis, en se servant d'une petite pince, à l'aide de laquelle on détache les folioles une à une. On recueille à part, dans une capsule, la tige médiane et les fragments inertes des semences, préalablement débarrassés de la poussière jaune ou lupuline qui pourrait y adhérer. On mélange les folioles sur le tamis pendant 5 à 10 minutes, à l'aide d'un pinceau à poils mous, de façon à détacher entièrement la lupuline que l'on recueille sous le tamis, sur un papier glacé noir. On pèse ensemble les quantités de lupuline provenant de ces deux origines ; on pèse d'autre part les tiges, les folioles et les semences.]

La teneur en lupuline doit être aussi élevée que possible, et celle en semences aussi faible que possible ; la lupuline doit être d'un beau jaune ; si elle est brune et grasse au toucher, le houblon est trop vieux.

Le procédé d'*Haberlandt* n'est pas applicable lorsque le houblon est humide, parce que la lupuline s'attache au tamis et qu'en outre il est très difficile de dessécher le houblon exactement au point où la lupuline se détache sans que les folioles donnent de la poussière.

[Le tableau suivant donne les résultats d'expériences effectuées par *Haberlandt*, à l'aide de cette méthode sur des houblons de provenances diverses :

PROVENANCE	LUPULINE p. 100	FOLIOLES p. 100	TIGES p. 100	SEMENCES p. 100
Saaz (ville)	15,70	75,70	8,50	0,10
Saaz (environs)	12,40	69,79	17,57	0,27
	10,17	75,06	14,20	0,57
Auscher rouge	9,13	77,53	15,06	0,275
Auscher vert	10,09	76,08	13,10	0,75
Steiermark	8,55	78,56	17,86	0,45
Neufeld	9,75	74,57	10,88	5,00
Schwetzingen	10,53	76,10	15,24	0,53
Posen	11,70	69,90	10,60	7,80
	11,52	73,12	15,13	0,23
Alsace	7,92	75,05	17,01	0,02
	8,45	74,35	16,95	0,25

Payen et Chevallier, analysant différentes sortes de houblons, sont arrivés aux résultats suivants pour les proportions relatives de lupuline, de folioles et de matières étrangères :

PROVENANCE	LUPULINE	FOLIOLES	MATIÈRES étrangères
Poperinghe (Belgique)	18,00	70,00	12,00
Amérique (vieux houblon)	16,90	68,80	14,30
Bourges	16,00	23,50	0,50
Étang de Crécy	12,00	86,20	1,80
Bussignies	11,50	81,50	7,00
Vosges	11,00	86,00	3,00
Angleterre (vieux houblon)	10,00	87,00	3,00
Lunéville	10,00	88,50	1,50
Liège (Belgique)	9,00	81,00	10,00
Alost (Id.)	8,00	79,00	16,00
Spalt (Allemagne)	8,00	88,00	3,00
Toul	8,00	91,50	1,50

La qualité du houblon du commerce étant, comme on le voit, extrêmement variable, il est de la plus haute importance que le brasseur s'assure de cette qualité avant d'acheter cette matière, toujours d'un prix élevé. Toutefois, la valeur du houblon n'est pas toujours en raison directe de sa teneur en lupuline, car pour certaines espèces de bières, le houblon d'Alost, par exemple est bien préférable à ceux de Poperinghe et d'Amérique, qui renferment beaucoup plus de lupuline que le premier.]

Détermination de la teneur en extrait. — La détermination de la valeur d'un houblon d'après sa *teneur en extrait* obtenu par l'alcool ou l'éther, à l'aide des appareils à épuisement ordinaires, mériterait d'attirer l'attention; mais jusqu'à présent cette méthode n'a pas été appliquée dans la pratique, bien qu'elle ait été souvent recommandée. Zetterland¹ l'a employée pour l'analyse du houblon de Suède.

Les autres méthodes proposées pour l'essai et la détermination de la valeur du houblon, comme par exemple le *dosage du tannin* dans l'extrait aqueux, n'ont donné jusqu'à présent que des résultats contradictoires, de sorte que leur emploi ne peut guère être recommandé. Relativement au dosage du tannin, nous devons faire remarquer que les tannins du houblon ne se comportent pas du tout de la même manière que l'acide gallo-tannique en présence des réactifs de ce dernier, et c'est pour cela que les nombreuses méthodes de dosage de ce corps (méthodes de Löwenthal, de Neubauer, de Wagner, etc.) n'ont pas donné jusqu'à présent des résultats exacts, lorsqu'elles ont été appliquées à l'extrait du houblon².

Essai relatif au soufrage. — Pour reconnaître si un houblon a été soufré, on en fait digérer dans l'eau une petite quantité, on filtre et on mélange le liquide dans un petit ballon avec du zinc et de l'acide chlorhydrique chimiquement purs (en quantité juste suffisante pour avoir un très faible dégagement gazeux) et

¹ Allgemeine Hopfenzeitung, t. XX, p. 610 et 617.

² A. Ott, Zeitschrift. f. d. ges. Brauw., t. III, 1880, p. 201.

on suspend dans le col du ballon une bande de papier d'acétate de plomb humide. Si le papier se colore en brun ou en noir, c'est que le houblon a été soufré. Il ne faut pas négliger de faire une expérience de contrôle, en employant de l'eau pure à la place de l'extrait aqueux du houblon. La *réaction avec le nitroprussiate de sodium* est un peu moins sensible. On fait passer le gaz, dégagé comme précédemment, dans une lessive de potasse, et l'on ajoute ensuite à celle-ci quelques gouttes d'une solution de nitroprussiate de sodium, qui produit une coloration rouge, si le houblon a été soufré. A la place du zinc et de l'acide chlorhydrique, on a aussi proposé l'emploi de l'amalgame de sodium⁴; mais ce réactif ne permet pas de reconnaître de petites quantités d'acide sulfureux, parce que le dégagement d'hydrogène qu'il produit est trop vif.

L'extrait aqueux de tous les houblons dégage de l'hydrogène sulfuré après un long contact avec l'hydrogène à l'état naissant, et qui peut facilement donner lieu à des erreurs. Mais l'extrait du houblon soufré donne lieu, au bout de quelques minutes seulement (10 à 20), à un dégagement d'hydrogène sulfuré. Si la réaction ne se produit pas lorsqu'il s'est écoulé plus d'une demi-heure, on peut admettre avec certitude l'absence de l'acide sulfureux.

Orge. — Avant de décrire les différentes opérations à effectuer pour l'essai de l'orge, il est nécessaire de remarquer qu'un essai n'a de valeur que s'il est effectué sur un *échantillon moyen* de la sorte soumise à l'examen. Mais en général on n'emploie pas un échantillon moyen, mais une poignée du grain prise dans un sac quelconque ou en un point quelconque du tas; cette manière de procéder conduit facilement à des erreurs, parce que dans le tas d'orge les grains ne peuvent pas être uniformément mélangés, et c'est ce qui a lieu généralement. Pour prélever l'échantillon, il faut d'abord mêler avec soin l'orge à l'aide d'une pelle, puis prendre en dix endroits différents au moins des petites quantités égales entre elles, les réunir dans un vase et les mélanger. Sur ce mélange, on prélève ensuite l'échantillon pour l'essai.

Dans l'essai de l'orge destinée à la brasserie on se borne souvent à déterminer la *pesanteur*, la *teneur en eau*, le *pouvoir germinatif*, les *éléments azotés*, l'*amidon* et l'*acide phosphorique* ou la *cen dre*; en outre, on peut aussi déterminer les principes azotés solubles dans l'alcool ou l'*extrait alcoolique* et la *matière grasse*.

Pesanteur de l'orge. — Pour être renseigné sur ce point, on peut déterminer le poids de l'unité de volume (litre ou hectolitre) ou la densité (poids spécifique). On se sert dans le premier cas de balances ordinaires ou de *balances à céréales* construites spécialement pour cet usage. Ces dernières sont automatiques, c'est-à-dire disposées de façon qu'en appuyant sur un ressort, un volume déterminé d'orge se déverse d'un vase sur la balance ou dans un réservoir ayant exactement 1/4 ou 1/2 litre de capacité et disposé pour la pesée. De cette façon, le remplissage se fait uniformément, ce qui ne peut pas avoir lieu en versant simplement le grain dans le vase jaugé. Avec le poids du petit volume ainsi trouvé on calcule celui de l'hectolitre d'orge.

La détermination exacte de la densité, qui du reste ne peut pas servir pour se rendre compte de la qualité des grains au point de vue de leur teneur en

⁴ *Griessmayer*, Dingler's polyt. Journal, 207.

principes utiles, n'est possible qu'à l'aide du *volumètre*, instrument difficile à manier. Cependant le poids spécifique peut être déterminé approximativement en introduisant les grains dans du pétrole et pesant le liquide qu'ils ont déplacé. Un petit flacon dont le poids est g et contenant 50 gr. d'eau est pesé après avoir été rempli de pétrole. Soit G le poids total. On introduit ensuite dans le flacon en partie rempli de pétrole une quantité pesée d'orge (M), on agite pour éliminer les bulles d'air, on remplit avec du pétrole jusqu'à la marque et on pèse. Soit P le nouveau poids total. Le poids spécifique de l'orge (S) est alors donné par la formule :

$$S = \frac{0,02 M(G-g)}{M-(P-G)}$$

Märcker propose, pour la détermination de la valeur de l'orge destinée au maltage, de trier les grains en cinq catégories, d'après le poids spécifique déterminé à l'aide de solutions salines de concentrations différentes. Une quantité d'orge, mesurée ou pesée, serait introduite d'abord dans les solutions les plus concentrées, les grains qui surnageraient seraient portés dans la solution venant immédiatement après au point de vue de la concentration, et ainsi de suite. Les cinq catégories que l'on peut obtenir de cette façon sont les suivantes : 1^o orge très lourde avec un poids spécifique de 1,3 et au-dessus ; 2^o bonne orge, poids spécifique 1,2 à 1,3 ; 3^o orge moyenne, poids spécifique 1,15 à 1,20 ; 4^o orge légère, poids spécifique 1,05 à 1,15 ; 5^o grains stériles, poids spécifique au-dessous de 1,05.

Teneur en eau. — La connaissance de la teneur en eau offre une importance particulière lors de l'achat d'une orge au poids. La teneur en eau exerce une très grande influence lorsque l'orge est conservée dans une enceinte close (en silos), parce que quand elle est élevée (quand elle dépasse 10 à 12 pour 100), il se produit dans le grain des changements chimiques et physiologiques (d'autant plus prononcés que la durée de la conservation est plus longue), qui rendent l'orge impropre à la production d'un bon malt (il moisit, il germe, etc.). Le dosage de l'eau est effectué comme il sera dit plus loin à propos du malt.

Pouvoir germinatif. — Il peut être déterminé à l'aide de l'appareil de *Nobbe*, qui est représenté par les figures 207 et 208. [Cet appareil se compose d'une plaque de terre cuite poreuse de 20 cm. de côté et 4 cm. d'épaisseur. La rigole circulaire est remplie avec de l'eau distillée ou de l'eau de pluie, de façon que la cavité du milieu, destinée à recevoir l'orge, soit maintenue humide, sans que cependant de l'eau puisse s'y rassembler. Pendant l'expérience, on place l'appareil dans un appartement où règne une température modérée (15 à 18°) et on pose par-dessus un couvercle (fig. 208), dont les angles sont munis de pièces en saillie, de façon à rendre impossible la fermeture complète. Le trou pratiqué dans le milieu sert pour l'introduction d'un thermomètre. Les cavités qui se trouvent dans les angles de la plaque de terre cuite sont destinées à recevoir des capsules remplies de lessive de potasse, afin d'absorber l'acide carbonique dégagé pendant l'expérience, et par suite d'empêcher le gaz de s'accumuler dans l'appareil et de nuire à la germination. Mais, sous le couvercle qui ferme incomplètement l'appareil, le courant d'air est assez fort pour rendre cette précaution inutile.]

Les essais relatifs à la germination ne sont jamais bien exacts avec de petites quantités de grains, et c'est pour cela que l'on a coutume de soumettre à l'expérience des quantités plus grandes que celles qui peuvent être placées dans l'appareil de *Nobbe*. On peut commencer par ramollir un peu l'orge, puis l'étendre sur du papier buvard humide et le placer sous une cloche dans un endroit à une température modérée, mais pas trop chaude. *Reischauer* se sert d'une très bonne méthode. Il pèse 50 gr. d'orge qu'il place au fond d'un flacon d'un litre de capacité environ avec 25 C.C. d'eau. L'orge en se ramollissant ne tarde pas à absorber l'eau. On abandonne les échantillons à eux-mêmes jusqu'à

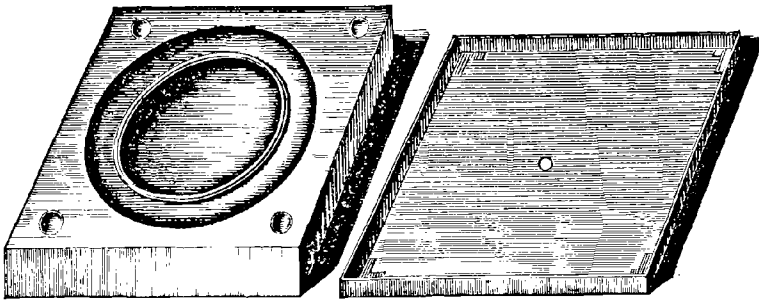


Fig. 207.

Fig. 208.

Appareil de Nobbe pour l'essai du pouvoir germinatif de l'orge.

ce que la germination se produise, en ayant soin de renouveler l'eau de temps en temps et d'agiter doucement.

La détermination du pouvoir germinatif offre une grande importance pour le maltage, parce que les orges qui germent mal donnent rarement un bon malt. Mais il ne faut pas oublier que le pouvoir germinatif d'un même orge change avec le temps et qu'un orge nouveau germant mal, germe souvent très bien au bout d'un certain temps de conservation, c'est-à-dire laisse peu de grains non germés. Différentes hypothèses ont été émises dans les ouvrages spéciaux relativement aux causes de ce phénomène.

Éléments azotés. — Le dosage de ces éléments est effectué par combustion d'après la méthode de *Will-Varrentrapp* (voy. p. 508) ; dans ce but, on pèse 2 à 3 gr. de grains d'orge intacts, on les dessèche un peu, puis on les broie aussi finement que possible avec de la chaux sodée. Il faut bien faire attention à ce que les enveloppes du grain, qui sont très légères, ne s'échappent pas du mortier. Lors de la prise de l'échantillon, il faut tenir compte de la grosseur différente des grains et chercher à obtenir un échantillon moyen réel, en ne perdant pas de vue que les gros grains sont plus pauvres en éléments azotés que les petits.

Bien que l'azote ne provienne pas exclusivement de corps albumineux, on a coutume de calculer la quantité trouvée sous forme de *substances protéiques*, en la multipliant par 6,25, et de l'inscrire sous cette forme dans le résultat de l'analyse.

Teneur en amidon. — Pour trouver la teneur en amidon, on commence par soumettre le grain à la saccharification, puis on dose la dextrose obtenue

(sucre de fécule), et on calcule la quantité d'amidon qui lui correspond. On peut dans ce but se servir avec avantage de la méthode de *M. Märcker*¹, qui effectue la dissolution de l'amidon sous pression, dans un flacon disposé spécialement pour cet usage. On triture avec de l'eau environ 2 gr. d'orge, puis on introduit le mélange dans le flacon représenté par la figure 209 et on ajoute à peu

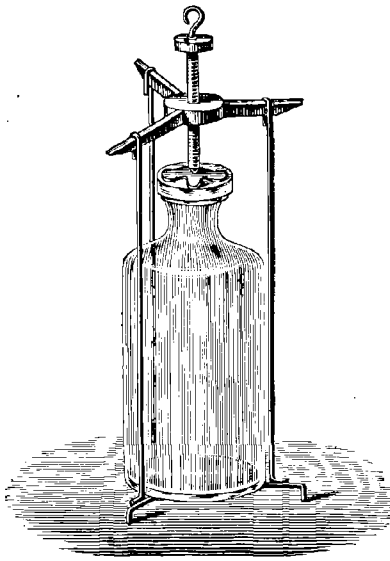


Fig. 209. Flacon à pression de Märcker.

près 40 C.C. d'eau. On ferme ensuite le flacon et on le chauffe pendant 3 heures au bain d'huile à 130-140°, on laisse ensuite refroidir à 90° environ, on filtre rapidement et on lave à l'eau bouillante le résidu insoluble. Dans le liquide filtré on transforme l'amidon en sucre par ébullition avec 15 C. C. d'acide chlorhydrique et l'on dose le sucre dans le liquide neutralisé.

*Griessmayer*² propose une méthode tout à fait suffisante pour la pratique, mais qui n'est pas beaucoup plus simple. On fait bouillir l'orge avec de l'eau, après gonflement on la broie aussi finement que possible, puis on produit la saccharification par ébullition avec de l'acide chlorhydrique.

On a reconnu que l'ancienne méthode de saccharification par chauffage à 110° pendant six heures dans le flacon à pression ou dans un tube de verre fermé ne

fournit pas de bons résultats. Le procédé qui consiste à peser l'amidon séparé par lavage sur un tamis et ensuite desséché ne donne même pas des indications approximatives. (L'orge desséchée peut contenir entre 60 et 70 pour 100 d'amidon.)

Cendre. — Pour déterminer la cendre, on carbonise avec précaution et on incinère très lentement dans une petite capsule en platine placée dans une coupelle en argile 1 à 2 gr. de l'orge égrugé.

Mais cette cendre ne peut pas être employée pour le dosage du phosphore. On prépare la cendre destinée à ce dosage en humectant, d'après *Strecker*³, la substance préalablement carbonisée avec une dissolution concentrée de baryte caustique (l'azotate de baryum est moins convenable⁴) et l'on procède du reste comme pour d'autres analyses de cendres, auxquelles nous renvoyons relativement aux autres éléments. (L'orge desséchée peut contenir 0,5 à 1,5 pour 100 d'acide phosphorique.)

Matière grasse. — La matière grasse est très difficile à extraire de l'orge et à peser, aussi les dosages de cette matière peuvent-ils donner des résultats très

¹ Die Landwirth. Versuchsstationen, t. XXV, p. 412.

² Der Bierbrauer, 1880, p. 590.

³ FRÉSSÉNIUS, *Analyse quantitative*, 4^e édit. française, p. 892.

⁴ Way et Ogstone, Journ. of the Roy. Agricult. Soc. of England, 8 part. 1.

divergents. L'appareil à épuisement de *Szombathy*¹ est celui qui convient le mieux pour le traitement de l'orge réduite en poudre très fine.

Extrait alcoolique. — La portion des substances extractives azotées qui se dissolvent dans l'alcool à 70 pour 100, comme en général celle des principes solubles dans cet alcool, peut être déterminée très facilement et simplement à l'aide de l'appareil de *Märcker*. Cet appareil est une simple fiole à jet, dont le tube d'écoulement (le plus long) est élargi inférieurement en forme d'un entonnoir, dont l'ouverture est bouchée avec du coton ou de l'amiante; après avoir fait bouillir dans la fiole avec de l'alcool la substance à essayer, on expulse le liquide du vase en soufflant par le tube court, et aspirant par ce même tube, l'autre étant plongé dans l'alcool, on fait arriver dans le ballon une nouvelle quantité du dissolvant.

Poix (c'est-à-dire la résine préparée avec laquelle on enduit l'intérieur des tonneaux à bière). — Une bonne poix ne doit pas être cassante, elle ne doit pas non plus se ramollir trop facilement, et elle doit avoir le moins possible de goût et d'odeur. Lorsqu'on la fond, il ne doit pas se produire de projections, et lorsqu'elle est fondue elle doit être parfaitement transparente; elle ne doit en brûlant dégager qu'une faible odeur de résine. Elle doit être complètement soluble dans l'alcool; s'il reste un résidu, on l'analyse et on en détermine le poids. — Le *point de fusion* d'une bonne poix doit être entre 44 et 56°; on peut le déterminer simplement de la manière suivante: on place une couple de morceaux de poix anguleux sur du mercure dans un petit gobelet de verre avec un thermomètre, on plonge le tout dans de l'eau chauffée et on observe le thermomètre. Dès que les angles commencent à fondre et que la poix s'affaisse, on fait la lecture sur le thermomètre. — Pour reconnaître si une poix abandonne à la bière des éléments solubles et communique à cette dernière une saveur désagréable, on pèse deux échantillons de poix pulvérisée de chacun 50 gr., puis on traite l'un avec plusieurs volumes d'eau distillée et l'autre avec plusieurs volumes d'alcool à 4 degrés. La solution aqueuse, évaporée avec précaution, ne doit laisser qu'un résidu de résine pure, d'une saveur peu amère, et qui ne doit dégager en brûlant qu'une très faible odeur de résine. La solution alcoolique ne doit pas rougir le tournesol, sa saveur ne doit pas être âcre, mais seulement légèrement aromatique, elle doit n'avoir qu'une faible odeur, et une solution d'acétate de plomb basique, ne doit pas la précipiter du tout ou seulement très légèrement. Une bonne poix ne doit se dissoudre qu'en proportion extrêmement faible dans l'alcool à 4 degrés (0,0019, d'après *Merz*), tandis que si l'on a affaire à une mauvaise qualité, il s'en dissout une grande quantité (0,0049 à 0,0083, d'après *Merz*).

La plupart des poix du commerce sont maintenant mélangées avec de la paraffine, des huiles de résine, des graisses, etc., et le chimiste doit chercher à se rendre compte de la différence que ces produits offrent avec la poix pure, qu'on peut toujours se procurer.

Fabrication

Malt et moût. — **Teneur en eau.** — Pour trouver la teneur en eau du malt, on chauffe au bain d'huile, au milieu d'un courant d'air sec, dans un appareil à

¹ *Frésenius*, *Zeitschrift für anal. Chemie*, t. XIX, p. 365.

dessiccation¹, à 105 ou 110°, et pendant 24 heures environ, une quantité pesée (m) de malt moulu. On pèse, on chauffe encore pendant 2 heures, on pèse de nouveau, et ainsi de suite, jusqu'à poids constant. On peut aussi se servir de verres de montre sur lesquels on dessèche le malt moulu dans une étuve à une température ne dépassant pas 110°. Si la perte de poids est p , la teneur en eau (h) pour 100 parties de malt est :

$$h = \frac{100 \times p}{m},$$

et la substance sèche (r) :

$$r = 100 - \frac{100 \times p}{m} = \frac{100(m - p)}{m}$$

Rendement en extrait. — On le détermine de la manière suivante : on démêle avec 40 C. C. d'eau à 70°, 8 à 10 gr. de malt moulu exactement pesés, jusqu'à ce qu'un échantillon ne donne plus de réaction avec l'iode, puis on rassemble la drêche sur un filtre desséché à 100° et pesé, et on lave avec de l'eau à 70°, jusqu'à ce qu'un échantillon du liquide filtré, évaporé sur un verre de montre, ne laisse plus de résidu. Le poids de la drêche desséchée à 110° + celui de l'eau contenue dans le malt (déduction faite de l'eau combinée par la transformation de l'amidon en maltose), retranchés du poids du malt, donnent le rendement en extrait de ce dernier.

On prépare la solution d'iode en dissolvant 0,5 gr. d'iode et 1 gr. d'iodure de potassium dans 200 C. C. d'eau.

W. Schultze² emploie pour la recherche de l'amidon le procédé suivant : On dépose 25 gouttes de la trempe (moût non filtré) sur le bord d'une capsule en porcelaine tenue un peu inclinée, dont la face externe plonge dans de l'eau glacée. Sur la trempe refroidie on fait ensuite tomber goutte à goutte de la solution d'iode à l'aide d'une petite baguette de verre et en agitant. Les premières gouttes de solution d'iode disparaissent dans la trempe, sans la colorer. Si maintenant on ajoute encore quelques gouttes de solution d'iode, il se produit une faible coloration rouge. Enfin, en ajoutant encore plus d'iode, la trempe se colore en bleu intense, s'il y a beaucoup d'amidon, en brun noir sale, s'il n'y en a qu'une petite quantité. Dans ce dernier cas, on abandonne à elle-même pendant quelques instants la capsule toujours maintenue inclinée, afin que l'iodure d'amidon se dépose. On imprime ensuite à la capsule un léger mouvement de rotation autour de son axe, de façon à déplacer la trempe; sur la surface où se trouvait la trempe, on aperçoit immédiatement l'iodure d'amidon, s'il n'est pas en trop faible quantité. Mais si celle-ci est très faible, il faut chercher à rassembler les particules d'iodure d'amidon disséminées à la surface de la porcelaine, en inclinant la capsule à plusieurs reprises de droite à gauche et de gauche à droite.

Les particules d'iodure d'amidon ainsi rassemblées forment alors une ligne bleue très nette. Enfin, si la quantité de l'iodure d'amidon est trop faible pour produire cette ligne, on verse la trempe dans le vase où l'on a effectué le démêlage et avec quelques gouttes d'eau on réunit tout ce qui reste dans la capsule de

¹ FuÉsÉNIUS, *Analyse quantitative*, 4^e édit. française, p. 46.

² Zeitschrift für die gesammte Brauw. t. I, 1878, p. 455.

porcelaine; les quantités les plus faibles d'iodure d'amidon apparaissent alors dans l'eau de lavage sous forme de points noirs sur le fond blanc de la capsule. S'il n'y a plus d'amidon dans la trempe, la solution d'iode donne lieu immédiatement à la coloration brune, celle-ci n'étant dans ce cas jamais précédée de la coloration rouge.

Dans les essais effectués en vue de la recherche de l'amidon, il faut toujours ajouter un petit excès de solution d'iode.

Pour déterminer la quantité de l'eau qui est nécessaire à l'amidon pour se transformer en maltose, il faut se rappeler que : $2C^{12}H^{50}O^{15} + 3H^2O = 3C^{12}H^{49}O^{14}$, c'est-à-dire que 972 amidon + 54 eau = 1026 maltose, et qu'en outre il faut retrancher la maltose contenue dans le malt avant le démêlage.

L'expérience de démêlage en vue de la détermination du rendement en extrait peut aussi être effectuée avec une quantité de malt un peu plus grande, afin que l'on puisse ensuite faire l'essai du moût obtenu. Mais alors il n'est pas possible de déterminer la proportion de la drèche, parce qu'on ne peut pas laver de grandes quantités de drèche. On procède donc de la manière suivante : Dans un gobelet de verre taré (de 500 C. C.) on démêle 50 gr. de malt moulu¹ avec 200 ou 300 C. C. d'eau, on place le vase dans un bain-marie ou dans un bain d'huile et on chauffe peu à peu à 70°.

On peut employer pour cette expérience l'appareil imaginé par *Reischauer* (fig. 210). A est un bain d'huile en cuivre, dans lequel est suspendu le vase en métal B. Dans ce dernier on place le gobelet de verre avec la trempe et on remplit avec de l'eau l'intervalle entre le gobelet et la paroi métallique. Le régulateur de température C, communiquant avec le brûleur, et le thermomètre D plongent dans l'huile ou la paraffine. La disposition du régulateur de la température est très simple : par *a* le gaz pénètre dans le tube large C et, passant ensuite dans le tube étroit renfermé dans ce dernier, il se rend au brûleur E par le tube *b*. A mesure que le bain d'huile s'échauffe, le mercure du réservoir *d* monte dans le tube C et finit par boucher l'orifice inférieur du tube *b*. A ce moment la flamme s'éteindrait, mais cela ne peut avoir lieu, parce qu'il passe toujours un peu de gaz par le petit orifice pratiqué en *c*. Si la quantité du gaz est insuffisante pour maintenir la température, le mercure s'abaisse, la flamme devient plus forte, etc.

Pour connaître exactement la température de la trempe, on se sert comme agitateur d'un thermomètre corrigé. La température de 70° doit être maintenue, jusqu'à ce que, ayant effectué plusieurs fois l'essai par l'iode comme il a été indiqué précédemment, on n'observe plus la réaction de l'amidon. Afin d'éviter les pertes, on peut verser dans le vase les échantillons prélevés. On refroidit alors rapidement la trempe, on l'amène sur la balance au poids exact de 400 gr. et après l'avoir bien mélangée on la verse sur un grand filtre sec.

Pour calculer le rendement en extrait, on prend d'abord le poids spécifique du liquide filtré à 15°; la teneur centésimale en extrait est ensuite donnée par la

¹ Il n'est pas convenable de moulin d'abord, comme le font beaucoup de chimistes, une grande quantité de grain et de prendre ensuite les échantillons pour l'essai sur la farine obtenue, parce que les différents éléments qui composent la farine sont alors inégalement répartis et l'échantillon prélevé contiendra par suite tantôt plus, tantôt moins des enveloppes du grain, ou de la farine proprement dite, mais jamais il n'offrira la composition quantitative exacte du grain entier.

table de *Schültze*, qui se trouve à la fin de ce chapitre. Si l'on désigne par p le rendement en extrait pour 100 du malt séché à l'air, par e la teneur centésimale du moût en extrait, par m le poids du malt employé pour la détermination de

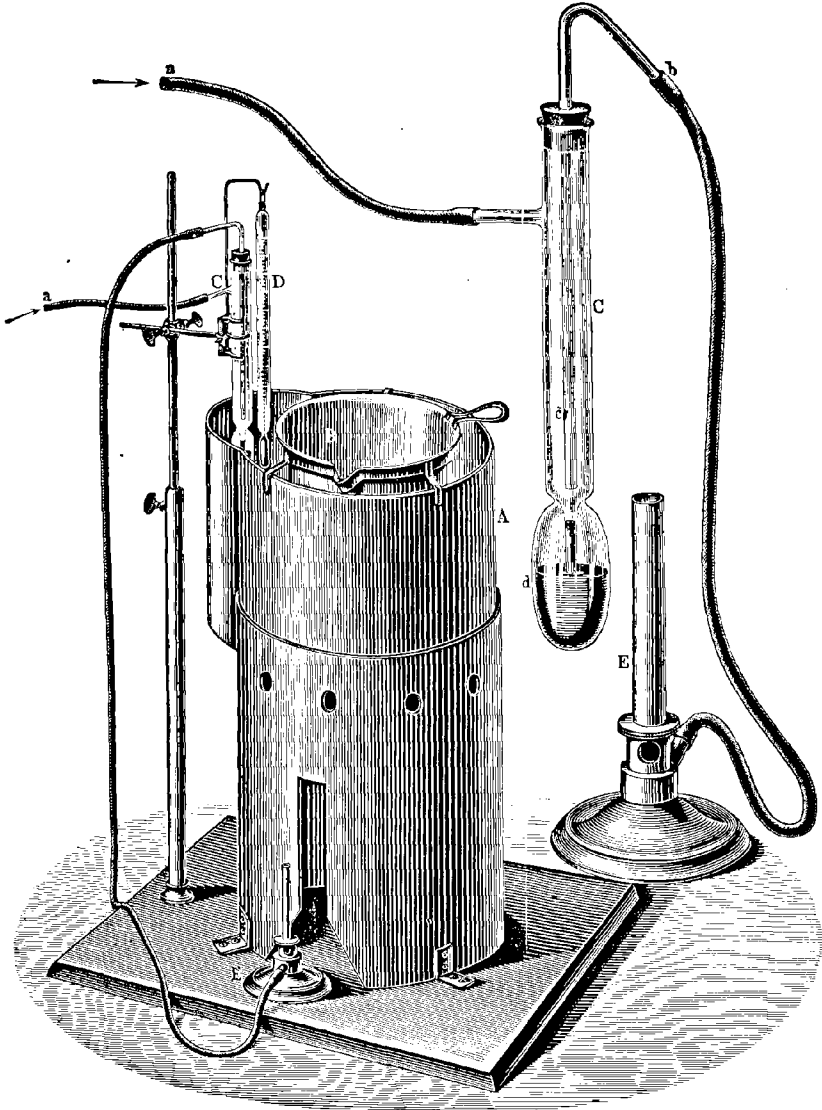


Fig. 210. Appareil de Reischauer pour la détermination de la teneur en extrait des moûts de bière.

l'eau, par g la teneur en eau du malt (déduction faite de l'eau de la maltose préexistante¹) et par H l'eau ajoutée pour le démêlage (déduite du poids de la trempe

¹ Elle est éliminée du malt par épuisement de ce dernier au moyen de l'alcool et ensuite dosée par la solution de *Fehling* comme il est dit plus loin.

totale, et corrigée par soustraction de l'eau absorbée par l'amidon pour sa transformation en maltose), on a :

$$p = \frac{e}{100 - e} \left(\frac{100 \times g}{m} + 2 H \right).$$

La teneur en extrait p' du malt sec est :

$$p' = \frac{100 \times p}{r};$$

r désigne le malt sec.

On a souvent encore l'habitude d'indiquer la teneur en extrait d'après *Balling*, bien qu'il ait été démontré que la table de *Balling* ne convient pas pour des expériences exactes. Pour se servir de cette table, il faut que les poids spécifiques soient pris à la température de 17°,5. La trempe est souvent, une fois la dissolution effectuée, chauffée encore à l'ébullition, afin de détruire la diastase (qui produit l'inversion de l'amidon). Pour la pratique il peut aussi être nécessaire, afin d'observer comment le moût se comporte (pour reconnaître si les matières qu'il tient en suspension se déposent facilement et si en même temps le liquide lui-même devient clair et limpide), de le soumettre à une longue ébullition, en remplaçant, si c'est nécessaire, l'eau évaporée. Au point de vue de la composition et de la quantité de l'extrait du moût obtenu, il n'est pas indifférent que la trempe soit bouillie ou non; en outre, il ne faut pas oublier que la formation du sucre dépend de la température du brassage et du temps pendant lequel on s'est maintenu pendant cette opération au degré favorable à la saccharification¹, et que deux trempes d'un même malt qui ne sont pas maintenues pendant le même temps entre 40 et 45° donnent des produits extrêmement différents. Il ne faut s'attendre à des résultats semblables avec un même malt et à des résultats comparables avec des malts différents, que si l'on observe ponctuellement les conditions de temps et de température. Il résulte de là qu'il conviendrait aussi, lors de l'indication des résultats d'une expérience de démêlage, de faire connaître le temps qu'a duré l'opération et la température à laquelle elle a été effectuée. Les rendements obtenus dans le laboratoire avec le procédé décrit précédemment ne concordent jamais avec ceux atteints dans la fabrication en grand avec le même malt; dans les cas favorables on obtient dans la pratique 6 pour 100 en moins.

Dans le moût résultant de l'expérience de démêlage, on détermine par la méthode pondérale les principes suivants : la *maltose*, la *dextrine*, les *principes azotés*, que l'on a coutume de désigner sous le nom de *substances protéiques*, la *teneur en acide*, les *principes minéraux* (la cendre), parmi lesquels l'*acide phosphorique* offre le plus d'importance; en outre, on détermine souvent l'*intensité de la coloration* et la *viscosité* du moût.

Dosage de la maltose. — Le sucre (la maltose) contenu dans l'extrait du malt peut être dosé simplement et avec une exactitude suffisante pour les usages techniques, à l'aide de la liqueur de *Fehling* (voy. page 654). Dans une quantité constante de cette liqueur cupro-alcaline on fait couler, à l'aide d'une burette, le liquide sucré suffisamment étendu (c'est-à-dire le moût), jusqu'à réduction complète du cuivre. Comme 100 C. C. de liqueur de *Fehling* sont réduits par

¹ Voy. *Schultze*, in *Zeitschrift f. d. ges. Brauw.*, t. II, 1879, p. 565.

0,075 gr. de maltose, si l'on désigne par n le degré de la dilution de la solution sucrée (10 C. C. par exemple étendus à n C. C.), par v le nombre de centimètres cubes de moût étendu employé pour la réduction, par Se le poids spécifique du moût non étendu et par Mt la maltose dans 100 gr. du moût, la quantité de cette dernière sera donnée par la formule suivante :

$$Mt = \frac{7,5 n}{v Se}.$$

*Reischauer*⁴ recommande pour le dosage de la maltose le procédé suivant, qui simplifie beaucoup l'opération. Il se sert de l'appareil représenté par la

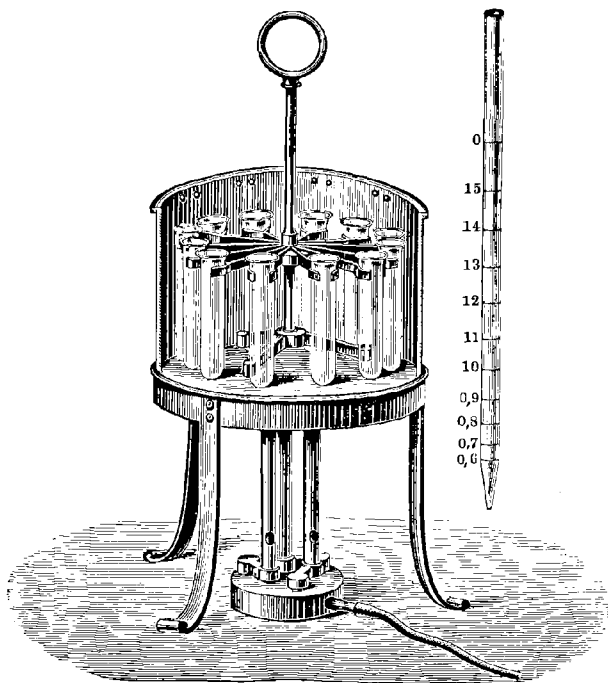


Fig. 211. Appareil de Reischauer pour le dosage de la maltose.

figure 211; cet appareil se compose : 1° d'un support à douze bras rayonnés munis de pinces, à l'aide desquelles sont maintenus en nombre égal de petits tubes en verre; 2° d'un grand bain-marie, et 3° d'une pipette graduée pour mesurer des quantités proportionnelles de liquide. A l'aide de cette pipette, on verse 1,5 C. C. de solution de *Fehling* dans le premier tube, 1,4 C. C. dans le second, 1,3 C. C. dans le troisième, et dans chaque tube on ajoute 5 C. C. de moût suffisamment étendu (1 : 40, si l'on a ob-

tenu avec 50 gr. de malt 400 gr. de trempé), on mélange en faisant tourner le support avec précaution et l'on place celui-ci dans l'eau bouillante. Après la réaction, une partie des tubes sera devenue rouge, tandis qu'une autre partie aura conservé sa couleur bleue. Entre ces deux colorations se trouve le tube, qui ne contient ni trop de maltose ni solution de cuivre non décomposée. Pour plus de sûreté, on filtre rapidement son contenu et on fait une contre-épreuve avec une solution de dextrose pure ou de ferrocyanure de potassium ou avec une goutte de solution de cuivre. Si l'on désigne par k les centimètres cubes de solution de cuivre décomposés, par Se le poids spécifique du moût non étendu,

⁴ Der Bayerische Bierbrauer, 1876, t. XI, p. 284.

par w le volume du moût étendu nécessaire pour la décomposition et par u le facteur de la dilution, la maltose (Mt) = $\frac{0,75 \times k \times u}{w \times Se}$. Si l'on connaît la quantité de l'extrait (e) et de la maltose (Mt) dans 100 parties en poids de moût, on peut calculer le rapport du sucre (maltose) au non-sucre (les autres éléments de l'extrait de malt), d'après la formule :

$$Mt : (e - Mt) = 1 : \left(\frac{e}{Mt} - 1 \right).$$

*Soxhlet*¹ a démontré expérimentalement que la maltose ne peut pas être dosée exactement par la méthode volumétrique, parce que son pouvoir réducteur est influencé par la concentration des solutions de cuivre et de sucre employées. Tandis que le pouvoir réducteur du glucose, du sucre interverti et de la lactose est plus faible avec des solutions de cuivre étendues qu'avec des solutions concentrées, celui de la maltose est d'autant plus grand que les solutions de cuivre sont plus diluées. Au contraire un excès de solution de *Fehling* non étendue n'augmente pas le pouvoir réducteur de la maltose. En présence de ces faits, il est donc préférable d'avoir recours à la *méthode pondérale pour le dosage de la maltose*. Il suffit de mélanger à froid la solution de maltose (le moût) à 1 pour 100 à peu près avec un excès (plus qu'il n'en peut être réduit) de solution de *Fehling* non étendue et de chauffer pendant 4 minutes à l'ébullition. On rassemble le protoxyde de cuivre sur un petit filtre d'amiante. Pour obtenir ce filtre, on prend un petit tube à minces parois en verre difficilement fusible et de 12 mm. de diamètre intérieur; on étire l'extrémité inférieure de ce tube en une pointe étroite, de façon à former un entonnoir à parois parallèles. Dans cet entonnoir on met une couche d'amiante à longues fibres de 3 à 4 cm. de hauteur en la tassant modérément et on lave le filtre avec de l'eau bouillante tant que celle-ci entraîne des fibres d'amiante, puis avec de l'alcool et enfin avec de l'éther; on dessèche et on pèse le filtre. Avec ce petit appareil et un aspirateur faible, la filtration se fait très facilement. Le protoxyde de cuivre est lavé à l'eau bouillante, desséché dans le tube et réduit par calcination au milieu d'un courant d'hydrogène. 113 parties de cuivre correspondent à 100 parties de maltose anhydre.

Lorsqu'il s'agit d'expériences exactes, on doit toujours se servir de la méthode pondérale.

Dosage de la dextrose. — Dans ce but, on commence par transformer en dextrose la dextrine et la maltose en chauffant avec de l'acide sulfurique dilué (160 gr. SO_3 par litre) le moût étendu de façon que la solution renferme environ 5 pour 100 d'extrait (pour 10 C. C. de ce moût étendu on prend 1,5 C. C. d'acide dilué); le chauffage est continué pendant six heures à 110° dans un tube fermé ou dans le flacon à pression décrit précédemment (page 814); après dilution du liquide et neutralisation de l'acide sulfurique, on détermine la quantité de la dextrose et on retranche celle qui s'est formée aux dépens de la maltose, en se rappelant que 19 parties de maltose ($\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$) donnent par absorption d'eau 20 parties de dextrose ($\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$). Le reste, la dextrose produite aux dépens

¹ *Moniteur scientifique*, 1882, p. 108.

de la dextrine, multiplié par $\frac{9}{10}$, représente la dextrine, parce que 9 parties de dextrine ($C^6 H^{10} O^5$) fournissent 10 parties de dextrose.

La *méthode optique* permet également de doser très facilement la dextrine dans un temps relativement court et avec une exactitude assez grande. On observe la déviation totale du moût dans un polarimètre et l'on effectue la détermination du sucre. La teneur en maltose, multipliée par 2,5, donne la rotation de la maltose; celle-ci, retranchée de la déviation totale, donne la rotation de la dextrine et cette dernière divisée par 3,4 donne en grammes la teneur en dextrine¹.

Dosage des éléments azotés (généralement désignés sous le nom de substances protéiques ou albuminoïdes). — On opère comme à l'ordinaire par combustion avec de la chaux sodée et on recueille l'ammoniaque dégagée dans l'acide sulfurique (voy. p. 508). L'extrait du moût n'est pas très facile à obtenir sec, parce que dans la capsule en verre d'*Hofmeister* la dessiccation est très lente et que l'évaporation avec de la poudre de quartz, du plâtre, de la terre bolaire, etc., a l'inconvénient d'introduire de très grandes quantités de substance dans les tubes à combustion. On prépare simplement et facilement l'extrait de 10 à 15 C.C. de moût nécessaire pour la combustion en faisant tomber goutte à goutte et peu à peu le moût sur du mercure contenu dans une large cuvette un peu chauffée à l'aide d'une lampe à gaz; l'extrait, ainsi desséché très rapidement, est enlevé, puis mélangé avec de la chaux sodée, etc. Il est évident que, pour se mettre à l'abri de l'action nuisible des vapeurs mercurielles, il faut effectuer l'évaporation sous une cheminée tirant bien.

[Le procédé suivant², qui est très pratique, se recommande lorsqu'on a à faire de fréquentes analyses de moûts (ou de bière). On évapore une quantité mesurée (15 à 20 C.C.) de moût (ou de bière) dans une nacelle en fer, longue de 25 cm. environ, et construite de manière à pouvoir être introduite facilement dans un tube en fer ouvert aux deux bouts, long de 80 cm. environ et ayant 18 à 20 mm. de diamètre intérieur. Une fois le moût évaporé au bain-marie à consistance d'extrait, on finit de remplir la nacelle avec de la chaux sodée en poudre, à laquelle on ajoute 5 à 6 gr. de soude caustique en fragments. On introduit la nacelle dans le tube, dont la partie antérieure est remplie, sur une longueur de 25 à 50 cm., de chaux sodée en fragments, maintenue par deux tampons de fil de fer roulé en spirale et faisant ressort. Les deux extrémités du tube restent ainsi vides sur une longueur de 12 cm. environ. Les deux orifices doivent être soigneusement rodés au tour, afin de pouvoir être fermés hermétiquement par deux bons bouchons de liège. Celui qui est du côté de la nacelle est traversé par un tube de verre donnant passage à de l'hydrogène pur et sec; il est bon de placer immédiatement avant le bouchon une petite soupape de *Bunsen*, afin d'éviter le reflux des gaz et de l'hydrogène. L'autre bouchon reçoit un appareil à absorption de *Will-Warrentropp*, contenant de l'acide sulfurique titré ($\frac{1}{5}$ normal) ou de l'acide chlorhydrique, si l'on préfère peser l'ammoniaque à l'état de sel de platine. On opère la combustion comme à l'ordinaire, en chauffant d'abord la chaux sodée, puis peu à peu le mélange, toujours en faisant passer un courant lent d'hydrogène. Il est bon de commencer le chauffage de la nacelle par l'ex-

¹ Voyez *Hanamann*, *Zeitschrift f. d. ges. Brauw.* 1878, p. 123, et *Steiner*, *ibid.*, 1879, p. 235.

² H. BUNGENER, *Moniteur scientifique*, 1882, p. 825.

trémité postérieure, du côté de l'appareil à l'hydrogène. Les deux bouts vides du tube ne doivent pas être chauffés; s'ils n'ont pas au moins 10 cm. de long, les bouchons sont attaqués par la chaleur et ne ferment plus hermétiquement. Une fois l'analyse terminée et le tube refroidi, on peut sortir la nacelle et la remplacer par une autre. La colonne de chaux sodée que contient le tube sert 5 ou 6 fois.

On calcule la teneur en substances potéiques en multipliant le poids d'azote trouvé par 6,25.]

Détermination de la teneur en acide du moût. — Cette détermination est effectuée avec une solution de baryte étendue de façon que 1 C.C. soit neutralisé par 1 C.C. d'acide sulfurique $\frac{1}{5}$ normal (1 C.C. = 0,0098 SO_4H^2). On neutralise 100 C.C. de moût en y ajoutant avec précaution l'eau de baryte contenue dans une burette. On suit les progrès de la neutralisation en déposant de temps en temps une goutte du moût sur du papier neutre de tournesol. On obtient ce dernier en enduisant une feuille de papier à lettre avec de la teinture de tournesol violette préparée avec soin. Si le papier est bien préparé, on peut reconnaître la moindre trace d'un acide ou d'un liquide alcalin. L'acidité est exprimée par les centimètres cubes d'alcali normal, qui sont nécessaires pour la neutralisation de 100 C.C. ou gr. de moût, ou bien on la calcule en acide lactique, 1 C. C. d'alcali normal étant égal à 0,09 gr. d'acide lactique.

Détermination du degré d'acidité du malt. — On arrose 100 gr. de malt moulu avec 400 C.C. d'eau, on laisse reposer pendant deux heures à la température ordinaire en agitant fréquemment, on filtre rapidement et on neutralise avec de l'eau de baryte une quantité mesurée du liquide filtré. Il est absolument nécessaire de ne pas prolonger la digestion pendant un temps plus long, parce que la proportion de l'acide peut augmenter rapidement.

Détermination de la viscosité. — On trouve la viscosité (V) en déterminant le temps (t), qu'un certain volume du moût,

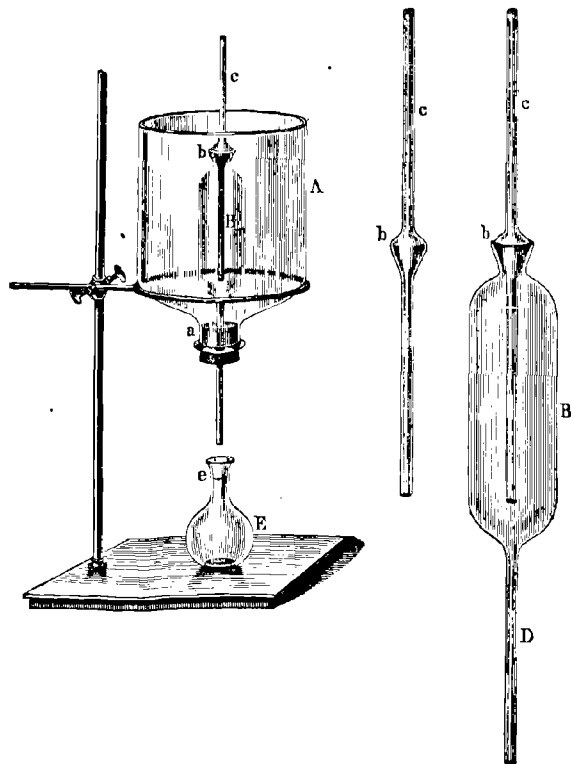


Fig. 212. Viscosimètre de Reischauer.

étendu avec de l'eau de façon à former une solution avec 8 pour 100 d'extrait, met à s'écouler du *viscosimètre*, et le comparant avec le temps t_1 qu'un égal volume d'eau emploie pour s'écouler du même appareil. Si la viscosité de l'eau est égale à 100, celle du moût sera donnée par la formule : $V = \frac{100 t}{t^1}$.

Le *viscosimètre de Reischauer*, modifié par *Aubry*¹, est représenté par la figure 212. On remplit la pipette B avec le moût ou de l'eau, on bouche l'orifice *b* avec le tube *c* et par le tube étroit D de la pipette on laisse couler le liquide dans le petit ballon E, en observant exactement la durée de l'écoulement. La pipette plonge dans le vase A rempli avec de l'eau à 17°,5.

Détermination du degré de coloration. — Le degré de coloration est représenté par le nombre de centimètres cubes de solution normale décime d'iode² qui sont nécessaires pour communiquer à 100 C. C. d'eau pure une coloration égale à celle du moût, ou bien on le détermine à l'aide des colo-

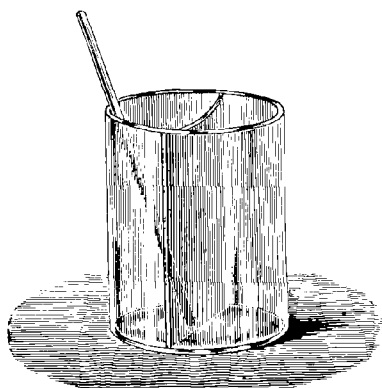


Fig. 213. Appareil pour la détermination du degré de coloration des moûts.

rimètres de *Stammer*³, de *Duboscq*, de *Laurent* (voy. p. 768 et 769), de *Salieron* (voy. p. 775) ou de *Wolff*⁴. D'après la *première méthode*, on remplit avec le moût l'un des compartiments du vase représenté par la figure 213. Dans l'autre compartiment on verse exactement 100 C. C. d'eau et avec une burette on fait couler, en agitant avec

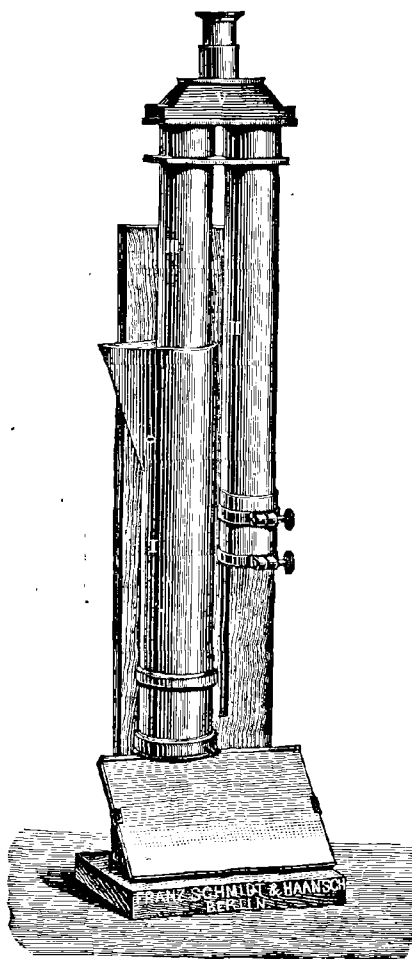


Fig. 214. Colorimètre de Stammer.

¹ Zeitschrift f. d. ges. Brauw., 1874, p. 595.

² Bayer. Bierbr., 1869, p. 49.

³ *Ibid.*, 1877, p. 217.

⁴ Correspondenz-Blatt des Vereins analyt. Chemiker, 1880, 402.

une baguette de verre, de la solution d'iode jusqu'à ce que les deux liquides offrent la même coloration.

Le *colorimètre de Stammer* (fig. 214) se compose du tube à moût I, du tube II avec verres colorés et du tube mesureur III fermé inférieurement par un disque de verre incolore et mobile à l'intérieur du tube I. Les deux derniers tubes sont mobiles sur une plaque de glissement et on peut évaluer en millimètres l'étendue du mouvement qu'on leur fait subir, à l'aide d'un index, sur une échelle adaptée derrière l'instrument. Le tube II est fermé supérieurement par une plaque de verre coloré, formée de deux disques réunis. La boîte V contient un dispositif qui fait paraître les deux champs visuels également ou inégalement colorés sous forme de deux demi-cercles immédiatement accolés. Les verres colorés ayant été mis en place et le moût versé dans le tube I, on place l'instrument vis-à-vis de la lumière et fait mouvoir simultanément les tubes II et III, en regardant par l'oculaire, jusqu'à ce que les deux demi-cercles soient également colorés. On lit alors la hauteur de la couche liquide. Il est nécessaire de répéter plusieurs fois la mise au point et la lecture. Comme la couleur du liquide est en raison inverse de l'épaisseur de la couche qui est nécessaire pour produire une couleur déterminée, et qu'ici cette dernière est représentée par 400, on obtient la couleur du liquide en divisant par 400 les millimètres lus.

Détermination de la cendre. — On évapore dans une grande capsule en platine 50 à 50 C.C. de moût, on chauffe peu à peu le résidu au rouge, puis on pèse la capsule avec la cendre. L'augmentation de poids de la capsule fait connaître le poids de la cendre, et l'on peut, d'après le poids spécifique et la teneur centésimale en extrait du moût, calculer facilement la proportion de la cendre pour 100 gr. de moût ou d'extrait.

Le boursoufflement ennuyeux qui se produit lors de la carbonisation de l'extrait peut être un peu diminué, si l'on fait agir plus fortement la chaleur au-dessus du contenu de la capsule; du reste l'élévation graduelle de la température est absolument indispensable dans l'incinération des extraits contenant du sucre.

Pour l'analyse de la cendre elle-même, on incinère le moût avec de l'hydrate de baryum et l'on traite ensuite la cendre d'après les méthodes en usage pour ce genre d'analyse. En général, on ne détermine que l'acide phosphorique dans les cendres du moût, mais ce dosage peut aussi être effectué dans le moût même (voy. p. 829).

Les moûts des brasseries houblonnées ou non sont essayés exactement comme les moûts résultant des expériences effectués dans le laboratoire.

Produit. — Bière.

Généralités. — Les éléments à déterminer dans la bière sont : l'acide carbonique, l'alcool et l'extrait. Ce dernier contient : de la maltose et de la dextrine (qui n'ont pas été décomposées par la fermentation), des acides, des corps albuminoïdes, de la glycérine et des sels, qu'il faut aussi doser. On doit aussi s'occuper du degré de coloration et de la viscosité. En outre, l'essai peut s'étendre aux sucédanés, comme la dextrose (addition de sucre de fécule), le sucre de canne ou le sirop, les substances amères (alcaloïdes), la glycérine, aux antiseptiques, comme

le *sulfite de calcium*, l'*acide salicylique*, le *sel marin* et les *substances salines* qui permettent de conclure à la neutralisation d'un excès d'acide.

Acide carbonique. — En général, on détermine l'acide carbonique par la

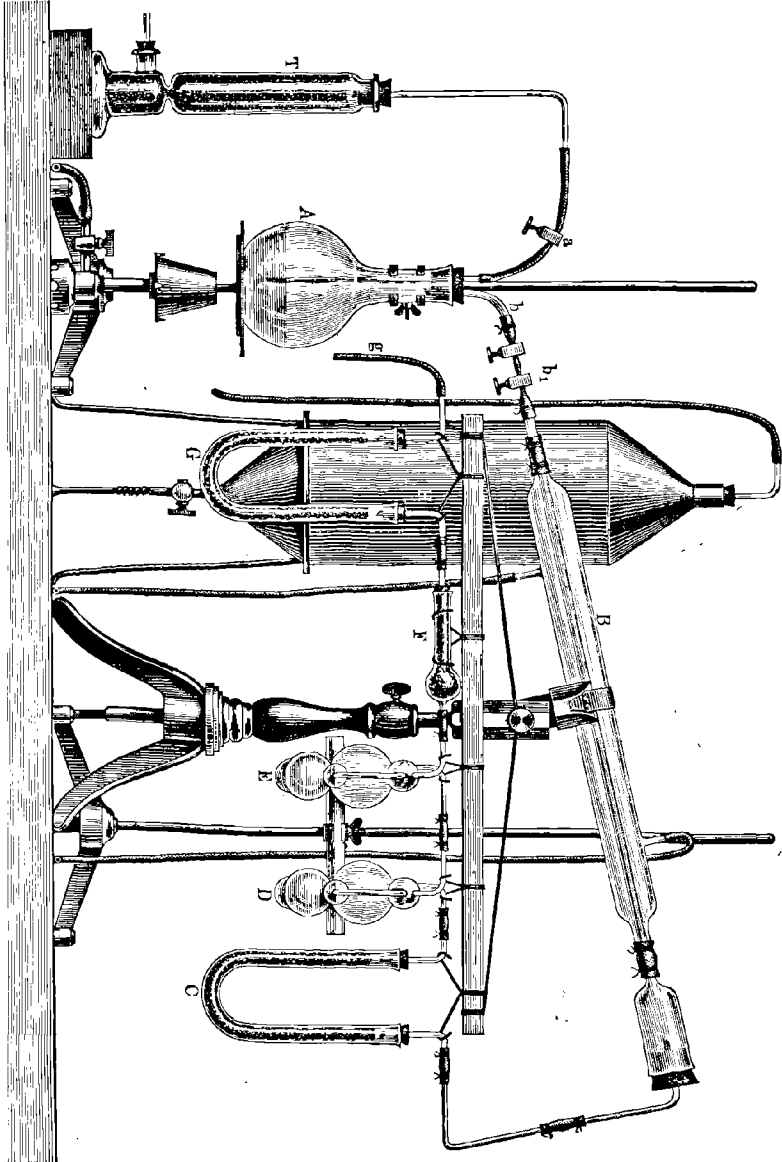


Fig. 215. Appareil de Schwachköfer pour le dosage de l'acide carbonique dans la bière.

perte de poids qu'éprouve une quantité mesurée de bière lorsqu'on la chauffe faiblement dans un ballon muni d'un tube à chlorure de calcium. Le chlorure de calcium est destiné à retenir les vapeurs d'eau et d'alcool, mais il n'en est pas

ainsi et par suite la méthode est très inexacte et grossière. *Schwackhöfer* a indiqué le premier un procédé pour le dosage de l'acide carbonique de la bière, dans lequel cet acide est expulsé de la bière et conduit dans un appareil à potasse de *Liebig*. L'augmentation de poids de l'appareil à potasse représente le poids de l'acide carbonique qui était contenu dans le volume de bière soumis à l'essai. *Schultze et Langer* ont un peu modifié l'appareil employé par *Schwackhöfer*. L'appareil, représenté par la figure 215, se compose des parties suivantes : A, ballon pour la bière ; B, réfrigérant ; *a* et *b*, tubes en caoutchouc avec robinet à vis ; *b'*, robinet à pince ; C, tube à chlorure de calcium ; D, appareil à boules rempli d'acide sulfurique concentré ; E, appareil à boules rempli de lessive de potasse (ces deux appareils sont maintenus à l'aide d'une grosse baguette de verre fixée sur un support dans la position indiquée sur la figure) ; F, petit tube rempli de petits morceaux de potasse ; G, tube de sûreté ; *g*, tuyau en caoutchouc pour faire communiquer l'appareil avec l'aspirateur H ; T, cylindre rempli de chaux sodée.

On vide le ballon A. On en fait la tare et on le remplit au tonneau avec environ 300 gr. de bière (en procédant comme l'indique la figure 216)⁴ ; on abandonne ensuite le ballon à lui-même dans le laboratoire jusqu'à ce qu'il ne se condense plus d'humidité à sa surface et on le pèse brut. On met alors une seconde pince sur le tuyau *b*, on réunit le ballon avec le réfrigérant et l'on s'assure que tous les points de l'appareil ferment bien. Main-

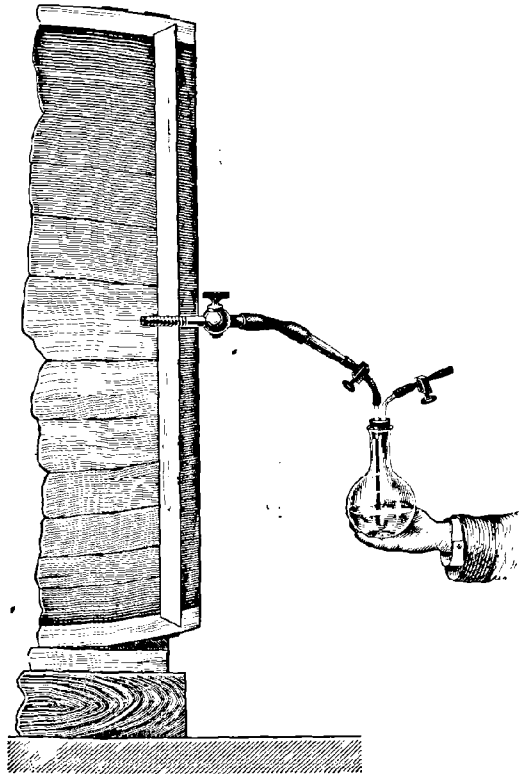


Fig. 216. Prise de l'échantillon de la bière pour le dosage de l'acide carbonique.

tenent on ferme sur le tuyau *b* la deuxième pince et on ouvre la première. Lorsque les parois du tuyau se sont écartées, on ouvre tout doucement la deuxième pince, en dirigeant son regard sur l'appareil à potasse, et on laisse l'acide carbonique se dégager peu à peu dans le réfrigérant. On allume ensuite la lampe à gaz au-dessous du ballon et l'on porte la bière à l'ébullition. Lorsqu'il ne passe

⁴ Ce dispositif peut aussi être employé pour remplir le ballon avec de la bière contenue dans des bouteilles.

plus de bulles gazeuses à travers l'appareil à potasse, on commence à aspirer de l'air exempt d'acide carbonique; pendant l'aspiration, on maintient la bière en ébullition tranquille. Lorsqu'on a aspiré 1 litre $\frac{1}{4}$ d'air, on ferme le robinet de l'aspirateur, on éteint la lampe et l'on ouvre tout doucement la pince *a*. L'expérience est maintenant terminée. On enlève l'appareil à potasse et on le pèse; l'augmentation de poids que l'on constate représente la quantité de l'acide carbonique qui se trouvait dans la quantité de bière soumise à l'essai.

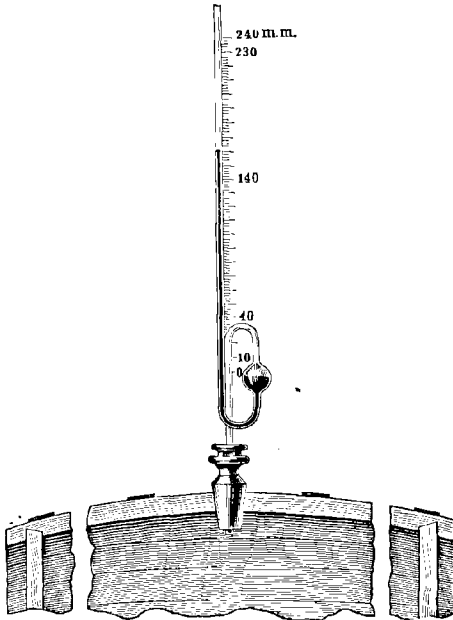


Fig. 217. Manomètre disposé sur un tonneau à bière.

Pour déterminer la *pression de l'acide carbonique dans le tonneau*, on se sert du manomètre à mercure représenté par la figure 217.

Extrait. — La fermentation donne naissance, comme on le sait, aux dépens de la maltose (et d'une partie de la dextrine), à de l'acide carbonique et à de l'alcool, ainsi qu'à de petites quantités de glycérine et d'acide succinique (et aussi des acides acétique et lactique); ces derniers, les produits secondaires de la fermentation, avec les éléments de l'extrait du moût qui n'ont pas fermenté : reste de maltose, dextrine, corps albuminoïdes et leurs dérivés, résines, acides, sels, constituent l'extrait de la bière. Ce dernier peut être déterminé directement ou indirectement; dans le premier cas, on dessèche à 75 ou 80° une quantité pesée de la bière (qui avant d'être pesée

doit être préalablement agitée et filtrée, afin de la dépouiller de la majeure partie de son acide carbonique) et l'on pèse le résidu; dans le second cas, on évapore au tiers de son volume un poids quelconque de bière, on ramène le liquide à son poids primitif en y ajoutant de l'eau et l'on en prend le degré au saccharomètre; on en détermine le poids spécifique et l'on recherche dans la table de *Schultze* (donnée à la fin de ce chapitre) la teneur en extrait correspondante.

Afin d'éviter la pesée, on peut aussi, d'après *Metz*, évaporer au tiers un certain volume de bière (1 litre par exemple), ramener ensuite au volume primitif avec de l'eau et déterminer à l'aide d'un aréomètre sensible le *poids spécifique de la bière désalcoolisée* (Se_1), ainsi que celui de la *bière naturelle* (S_f). Si l'on désigne par ε_1 la teneur en extrait correspondant à Se_1 , la teneur réelle en extrait $\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 Se_1}{S_f}$. Cette dernière méthode ne donne, on le comprend, que des résultats approximatifs.

Parmi les *éléments composant l'extrait*, le *sucre non fermenté*, la *dextrine*, l'*acide* et les *principes minéraux* (les cendres), sont déterminés à l'aide des méthodes mentionnées à propos du malt. On détermine la *glycérine* en procédant comme il est dit page 834.

[Comme l'a proposé *Griessmayer*¹, on calcule généralement l'*acidité totale* en poids d'acide lactique, d'après le volume de solution alcaline normale employée pour le titrage, et on appelle *quotient d'acidité* la proportion d'acide lactique contenue dans 100 parties d'extrait. *Griessmayer* a trouvé que dans les bières allemandes et autrichiennes ce quotient est de 2 à 4; pour les bières fortes anglaises, il est de 4 à 6. Certaines bières belges ont un quotient d'acidité égal à 55. On peut dire, si l'on fait abstraction de certaines bières spéciales, comme on en fabrique par exemple dans le Nord de la France, et dont la teneur en acide est considérable, que le quotient d'acidité, pour les bières courantes, ne doit pas dépasser 5. Mais sur ce point il faut aussi tenir compte des habitudes et des goûts du public.

Suivant *Thauring*, une bière non altérée doit contenir tout au plus 0,01 pour 100 d'*acide acétique*, c'est-à-dire une fraction minime de la quantité totale des acides. Pour *doser l'acide acétique*, on évapore à consistance d'extrait 100 C. C. de la bière, dont on a préalablement déterminé l'acidité totale, on reprend par l'eau et on titre de nouveau. La différence entre la quantité de liqueur alcaline employée pour la détermination de l'acidité totale et celle qui a été nécessaire pour le second titrage sert à calculer la proportion d'acide acétique.

Le dosage de l'*acide phosphorique* peut être effectué dans la cendre² ou dans la bière même; avec un peu d'habitude on obtient, suivant *H. Bungener*³, en titrant la bière par la solution d'urane, des résultats exacts, même lorsqu'on a affaire à des liquides fortement colorés. On mesure 100 C. C. de bière et on y ajoute 5 C. C. d'une solution acétique d'acétate de sodium (voy. p. 500); on chauffe au bain-marie et on laisse couler de la solution d'acétate d'urane, jusqu'à ce qu'une goutte de bière, mise en contact avec un fragment de ferrocyanure de potassium, sur une soucoupe en porcelaine, donne une réaction bien nette (v. p. 504). On titre alors l'excès d'urane au moyen d'une solution de phosphate de sodium de concentration correspondante, en s'arrêtant au moment où le liquide ne donne plus de réaction avec le ferrocyanure. Il vaut mieux, comme il vient d'être dit, ajouter d'abord un excès de solution d'urane, afin d'éviter de trop longs tâtonnements.]

Dosage de l'alcool. — *Dosage direct.* Dans une cornue munie d'un réfrigérant de *Liebig* (fig. 218), on distille une quantité pesée de bière (environ 75 C. C.), en recueillant le produit dans un picnomètre (50 C. C.) de la forme représentée par la figure 219, après quoi on détermine le poids spécifique du liquide distillé, et d'après ce poids spécifique sa teneur en alcool (table de *Fownes*⁴). L'alcool

¹ H. BUNGENER, *Moniteur scientifique*, 1882, p. 527.

² [Comme l'acide phosphorique se trouve dans la cendre en partie à l'état de pyrophosphate, il faut avoir soin, lorsqu'on veut en effectuer le titrage par la solution d'urane, de fondre préalablement la cendre avec un mélange de salpêtre et de carbonate de sodium.]

³ *Moniteur scientifique*, 1882, p. 826.

⁴ Cette table fait connaître la richesse alcoolique centésimale en poids correspondant au poids spécifique; voy. *Moniteur scientifique*, 1882, p. 822.]

cherché A est alors donné par la formule $A = \frac{D \times d}{G}$, dans laquelle D est le

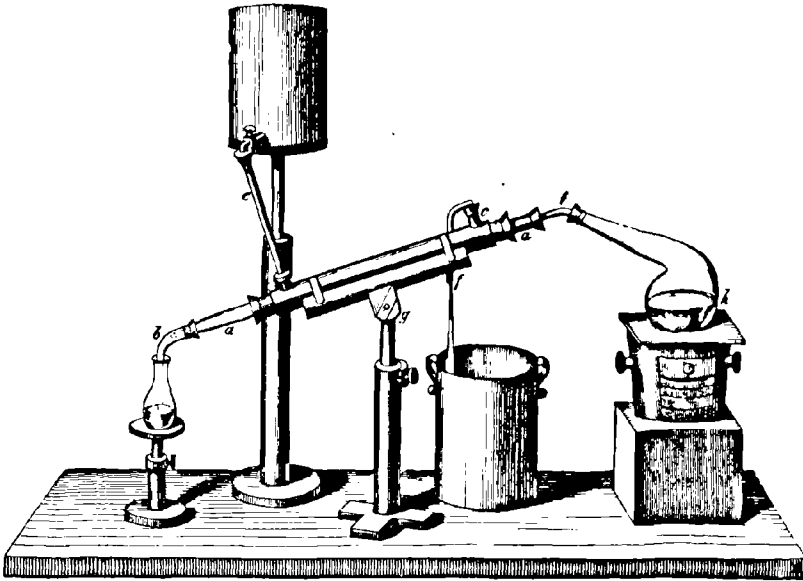


Fig. 218. Dosage de l'alcool dans la bière par distillation.

pois du liquide distillé porté à 50 C. C., d sa teneur alcoolique centésimale et

G la quantité de bière employée. Nous préférons les picnomètres munis d'une échelle à ceux qui ne portent qu'une marque pour 50 gr. d'eau à une température déterminée, parce qu'on peut peser facilement le contenu pour un point quelconque de l'échelle, et alors on n'a pas besoin de toujours remplir exactement le vase jusqu'à la marque, si seulement le ménisque du liquide se trouve dans les limites de l'échelle. Le diamètre intérieur du col du picnomètre ne doit pas être supérieur à 4 mm.; pour remplir le flacon on

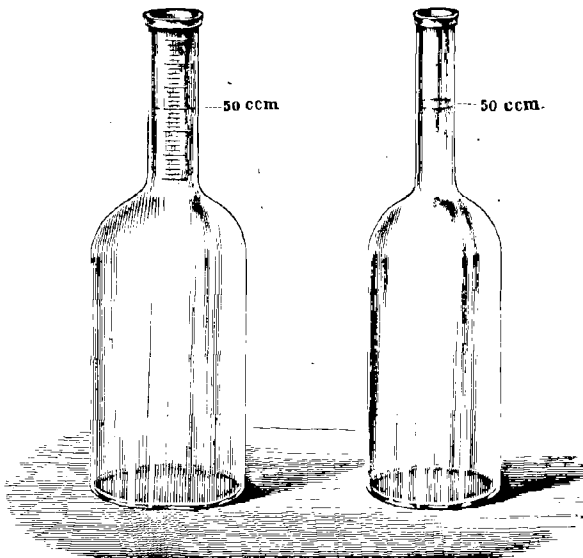


Fig. 219. Picnomètres.

se sert d'un petit entonnoir terminé par un tube capillaire.

[La détermination de l'alcool par distillation peut également être effectuée simplement à l'aide de l'alambic de J. Salleron ou d'un appareil analogue. Voy. Chapitres XV et XVI.]

Dosage indirect. On détermine le poids spécifique de la bière (D), on en évapore au tiers un poids connu, avec de l'eau on rétablit le volume primitif et l'on détermine le poids spécifique (D') de la bière désalcoolisée. La teneur en alcool A est alors donnée par la formule $A = \frac{d}{D'}$, dans laquelle *d* représente la richesse alcoolique qui dans la table de Fownes correspond au nombre donné par la fraction $\frac{D}{D'}$ (le poids spécifique d'un alcool de même dilution). — Si (d'après Metz) on étend au même volume, on peut effectuer le calcul d'après la même formule en déterminant d'abord l'extract *e* (voy. plus haut) et cherchant dans la table de Schultze le poids spécifique qui lui correspond.

L'alcool peut être déterminé avec une exactitude suffisante et en très peu de temps à l'aide de l'ébullioscope de Malligand et Vidal¹, qui repose sur ce principe, que les mélanges d'alcool et d'eau entrent en ébullition à une température plus basse que l'eau pure. Cet appareil se compose d'une bouillotte F (fig. 220), destinée à recevoir la bière à essayer et chauffée au moyen d'un thermosiphon; celui-ci consiste en un anneau métallique creux, qui reçoit la chaleur de la lampe à alcool L, placée sous la cheminée S, et dans lequel circule la bière. Un thermomètre T, coudé horizontalement, plonge dans la bouillotte; la portion horizontale indique les degrés alcooliques compris entre zéro et 25 degrés. Ces degrés sont inscrits

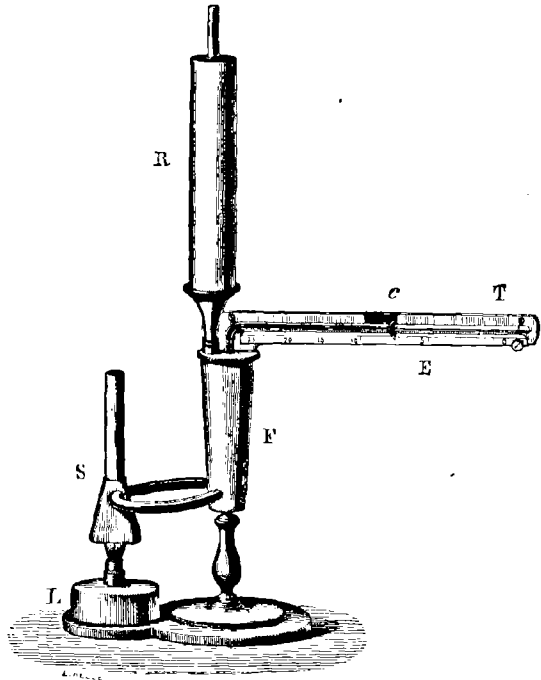


Fig. 220. Ébullioscope de Malligand et Vidal.

sur une règle E parallèle à la tige, et qui est appliquée à glissement contre la règle principale servant de support au thermomètre. Cette disposition est due à ce que, le zéro alcoométrique correspondant au degré d'ébullition de l'eau, il faut chaque fois que le baromètre varie ramener à ce point le zéro alcoométrique.

¹ *Comptes rendus*, t. XXX, p. 1114.

trique. Le curseur *c* sert pour aider à accorder le point d'ébullition de l'eau ou des liquides alcooliques avec les degrés marqués sur la règlette; R est un réfrigérant composé de deux tubes concentriques, dont l'intérieur traverse le couvercle de F et vient s'ouvrir en bec de flûte à la partie supérieure; dans l'intervalle compris entre les deux tubes, on verse de l'eau pour produire la condensation des vapeurs dégagées par la bière contenue dans la bouillotte, où elles retombent à l'état liquide; à l'aide de cette disposition, la teneur en alcool de la bière essayée reste la même pendant le temps nécessaire pour l'observation du point d'ébullition.

Voici maintenant comment on se sert de l'appareil : On verse dans le vase F de l'eau ordinaire jusqu'au niveau d'un trait marqué intérieurement; on met le couvercle en place avec le thermomètre et le réfrigérant rempli d'eau froide et on allume la lampe. L'eau entre en ébullition au bout de dix minutes. On amène alors le curseur au droit du point où s'est arrêté le mercure, en vérifiant si ce point reste stable. On fait alors glisser la règlette de manière à faire correspondre la ligne marquée zéro avec le point d'ébullition et on la fixe solidement à l'aide d'un écrou. On démonte ensuite l'appareil, on jette l'eau de la bouillotte, on la lave avec la bière à essayer et ensuite on la remplit avec cette dernière, puis on procède comme précédemment sans toucher à la règlette. Lorsque l'ébullition a lieu, on ramène le curseur au point où le mercure s'est arrêté dans le thermomètre; on lit le chiffre correspondant au curseur et on a ainsi la richesse alcoolique centésimale de la bière soumise à l'essai. L'opération dure de 25 à 50 minutes et n'exige que 100 C. C. de liquide.

Waage, de Christiania, a trouvé que la teneur en extrait de la bière exerce une légère influence sur l'exactitude du dosage de l'alcool à l'aide de l'ébullioscope, et il propose d'apporter une correction, laquelle varie avec la concentration de la bière¹. Pour les bières bavaroises avec 5 à 6 pour 100 d'alcool en volume, il faut retrancher 0,16 pour 100 du chiffre lu sur l'appareil.

[L'*ébulliomètre de Salleron*, qui est décrit dans le Chapitre XV, donne des résultats plus exacts que l'appareil de *Malligand* et *Vidal*, et il n'est pas nécessaire de faire subir au chiffre trouvé la correction indiquée par *Waage*.]

Teneur en extrait du moût avant fermentation. — Il est important de savoir quelle était la teneur en extrait du moût avant la fermentation; cette teneur (*e*) est donnée par la formule

$$e = \frac{100 (\varepsilon + 2,0665 A)}{100 + 1,0665 A},$$

dans laquelle A est la richesse en alcool et ε la richesse en extrait de la bière. On obtient approximativement la teneur en extrait du moût avant fermentation, en multipliant l'alcool par 2 et ajoutant au produit la teneur en extrait de la bière ($2 A + \varepsilon$); si, par exemple, $A = 4,0$ pour 100 et $\varepsilon = 5,2$ pour 100, $e = 4,0 \times 2 + 5,2 = 13,2$ pour 100.

Degré de fermentation. — Il est en outre important de connaître jusqu'à quel point les hydrates de carbone ont été décomposés par la fermentation. Dans ce but, on détermine le degré de fermentation, c'est-à-dire le rapport entre l'atté-

¹ Zeitschrift für das gesammte Brauwesen, t. XIV, 143.

nuation (la diminution qu'a éprouvée la teneur en extrait du moût par la décomposition de la maltose) et la teneur en extrait du moût avant fermentation. L'*atténuation apparente* s'obtient en retranchant les degrés saccharométriques de la bière (η) de la teneur en extrait du moût avant fermentation (e), l'*atténuation vraie* en retranchant la teneur en extrait réel de la bière (ε) de la teneur en extrait du moût avant fermentation. Par conséquent $e - \eta =$ l'atténuation apparente; $e - \varepsilon =$ l'atténuation vraie. Si l'on représente par 100 le degré de fermentation, en admettant que l'extrait ait complètement fermenté, le *degré de fermentation apparent* de la bière $V = 100 \left(1 - \frac{\eta}{e}\right)$, le *degré de fermentation vrai* $V_1 = 100 \left(1 - \frac{\varepsilon}{e}\right)$.

Viscosité et coloration. — On procède comme il a été dit à propos du moût. Mais nous devons faire remarquer relativement à la viscosité que celle-ci n'est pas, comme souvent on l'admet à tort, en rapport direct avec la teneur en principes nutritifs de la bière; elle représente simplement une valeur relative qui dépend de tous les éléments de la bière et qui est beaucoup modifiée par chacun d'eux pris isolément.

L'alcool pur mélangé avec l'eau diminue beaucoup la vitesse d'écoulement de celle-ci¹; et c'est pour cela qu'une bière très alcoolique met plus de temps à s'écouler qu'une bière possédant une égale richesse en extrait, mais plus pauvre en alcool. — On a cherché à distinguer la *viscosité relative* et la *viscosité absolue*; la première est celle de la bière à l'état naturel, la seconde celle de la bière désalcoolisée et ensuite ramenée à son poids primitif. Il résulte de là que la viscosité de la bière n'aura que peu d'importance pour l'analyste.

Propriétés et éléments divers. — Si une bière renferme un dépôt ou si elle tient des substances en suspension, il faut en faire l'examen microscopique. Les autres propriétés, comme l'*éclat*, le *mousseux*, l'*odeur*, le *goût*, ne peuvent être indiqués approximativement que par appréciation, parce qu'ici l'œil et le palais exercés du praticien sont nécessaires.

Recherche et dosage du sucre de fécule, du sucre de canne et de la glycérine dans la bière. — De petites quantités de *sucre* ou de *sirop de fécule* ne peuvent pas être reconnues avec une certitude suffisante; mais lorsque ces substances ont été employées en grande quantité, comme c'est le cas général, on peut les reconnaître à la très faible proportion d'extrait et à la grande richesse alcoolique que présente la bière; il est cependant facile de se tromper. La substance dialysable non fermentescible que renferme le sucre de fécule permet de découvrir sûrement la présence de ce dernier; cette substance dévie à droite le plan de polarisation de la lumière. On soumet à la dialyse un litre de bière, on mélange avec de la levure lavée le liquide dialysé (un peu concentré) et on le laisse fermenter dans une couveuse. La fermentation achevée, on examine le liquide filtré au polarimètre; on observe alors une déviation à droite dans le cas de la présence du sucre de fécule.

Pour reconnaître le *sucre de canne*, on étend la bière avec environ 40 parties d'eau, après avoir déterminé exactement sa teneur en sucre, puis on la chauffe

¹ Zeitschrift für das gesammte Brauwesen, 1879, p. 395.

au bain-marie à 80° pendant à peu près 15 minutes avec quelques gouttes d'acide sulfurique et on détermine de nouveau la teneur en sucre. Si, après l'inversion, on remarque une importante augmentation de la teneur en sucre, c'est l'indice de la présence du sucre de canne¹.

On a proposé différentes méthodes pour doser, à côté de la *glycérine* qui se trouve naturellement dans la bière (comme produit de la fermentation), celle qui a pu être ajoutée pour remplacer une partie de l'extrait de malt. Mais aucune de ces méthodes n'est exacte, parce qu'il n'est pas possible de séparer la glycérine dans un état de pureté assez complet pour la peser; elle renferme toujours des substances minérales et résineuses provenant de la bière; on peut il est vrai effectuer une correction pour les premières, mais cela n'est pas possible pour les matières résineuses.

D'après la méthode de *Griessmayer*, on chauffe au bain-marie dans une capsule en porcelaine 200 C. C. de bière, après expulsion de l'acide carbonique, on mélange avec 5 gr. d'hydrate de magnésie, puis on évapore lentement à une température de 70 à 80°. Dès que le résidu est devenu assez visqueux pour qu'il ne puisse pas être agité avec une baguette de verre, on retire la capsule du bain-marie et on ajoute environ 100 C. C. d'alcool absolu, puis on triture bien la masse à l'aide d'un pilon et on la laisse pendant une demi-heure en contact avec l'alcool. On verse ensuite l'alcool sur un filtre placé au-dessus d'un grand gobelet de verre (d'un litre environ) et on traite le résidu encore deux fois avec 50 à 50 C. C. d'alcool. Enfin, on fait tomber le résidu tout entier sur le filtre, sur lequel on le lave encore avec environ 50 C. C. d'alcool. Maintenant on verse dans le gobelet, en agitant avec une grosse baguette de verre, environ 700 C. C. d'éther, qui donnent immédiatement lieu à un précipité, qu'on sépare par filtration en recevant le liquide dans une grande capsule. On lave le filtre avec un mélange de 1 partie d'alcool et de 3 parties et demie d'éther. (S'il ne se produit pas immédiatement un précipité, mais seulement un trouble, il faut laisser reposer pendant 24 heures.)

On abandonne à lui-même le liquide filtré éthéré pendant 12 à 18 heures, afin que l'éther s'évapore spontanément, on évapore ensuite le liquide alcoolique à un petit volume, puis, on le verse dans une petite capsule en verre ou en porcelaine dont les parois, si c'est possible, forment un angle droit avec le fond, on lave avec de l'alcool absolu et on évapore à consistance sirupeuse. On porte ensuite la capsule sous le récipient d'une machine pneumatique, on l'y laisse pendant 24 heures, puis, en agitant vivement le résidu à l'aide d'une baguette de verre, on le traite avec environ 10 à 15 C. C. d'alcool absolu (déshydraté par du sulfate de cuivre), on filtre sur un tout petit filtre dans une capsule semblable à la première, on lave le filtre avec de l'alcool absolu, on évapore de nouveau au bain-marie, puis sous le récipient de la machine pneumatique et l'on pèse. « On a trouvé que la teneur en glycérine des bières oscille entre 0,02 et 0,05 pour 100. Lorsque la teneur dépasse 0,06 pour 100, on peut conclure à une addition de glycérine. » D'après les quantités de glycérine que jusqu'à présent on a trouvées dans la bière, les valeurs indiquées sont évidemment trop

¹ *Steiner*, Zeitschrift. f. d. ges. Brauwesen, 1879, p. 244.

faibles, mais l'erreur ne saurait provenir exclusivement de l'extraction incomplète de la glycérine d'après cette méthode.

Le *procédé de Clausnitzer*¹ est un peu plus simple et, en observant toutes les précautions nécessaires, il doit donner les résultats les plus satisfaisants.

Dans une capsule tarée on évapore au bain-marie avec une baguette de verre 50 C. C. de bière, dès que l'acide carbonique est dégagé, on mélange avec environ 3 gr. de chaux éteinte, on évapore à consistance sirupeuse et après addition de 10 gr. environ de marbre en poudre grossière, on finit de dessécher, en agitant toujours, jusqu'à ce que la masse soit devenue complètement dure. On pèse de nouveau la capsule, on pulvérise son contenu et on en prend une partie aliquote ($\frac{2}{3}$ à $\frac{3}{4}$), que l'on traite dans un appareil à extraction pendant 4 à 6 heures avec 20 C. C. d'alcool à 88-90 pour 100. Avec l'extrait alcoolique, dont le volume s'élève à environ 15 C. C., on mélange, après refroidissement, 25 C. C. d'éther anhydre. Après une heure de repos, on filtre sur un petit filtre placé au-dessus d'un petit ballon pesé, puis on lave le précipité et le filtre avec un mélange d'alcool et d'éther anhydre (2 : 5). Afin d'éliminer l'éther et l'alcool, on chauffe le liquide filtré dans le ballon incliné et placé sur un bain-marie faiblement chauffé, enfin on dessèche à 100-110° la glycérine qui reste, jusqu'à ce que deux pesées faites à deux heures d'intervalle indiquent une perte de poids ne dépassant pas 2 milligrammes. La dessiccation dure ordinairement 2 à 4 heures, mais elle exige quelquefois 4 à 6 heures, lorsque la bière renferme des quantités anormales de glycérine.

Dans certains cas, il peut aussi être nécessaire de déterminer la *cen dre de la glycérine*. A cet effet, on traite celle-ci par un peu d'eau, dans une capsule en platine pesée, on verse la solution avec les particules résineuses insolubles dans l'eau qui se trouvent toujours en petite quantité, on dessèche et on incinère.

[Voici, d'après un grand nombre d'analyses, les *proportions d'éléments normaux* que l'on trouve en général dans la bière² :

Extrait : 5,5 à 8 pour 100.

Alcool : Le rapport du poids de l'alcool à celui de l'extrait varie entre 5 : 10 et 8 : 10. Une proportion plus forte d'alcool fera supposer que la bière a été alcoolisée, ou brassée avec addition de sucre.

Maltose : 20 à 55 pour 100 du poids de l'extrait.

Dextrine : 50 à 55 pour 100 du poids de l'extrait.

Matières albuminoïdes ($Az \times 6,25$) : 6 à 8 rarement 10 pour 100 du poids de l'extrait. Au-dessous de 6 pour 100, on peut supposer que la bière a été brassée avec addition de sucre ou de succédanés farineux.

Cendres : 2,5 à 5 pour 100 du poids de l'extrait. Au-dessous, addition probable de succédanés pauvres en matières minérales (riz, amidon, fécule). Au-dessous, présence possible de chlorure de sodium, de carbonates alcalins (dose maximum normale 0,08 dans 100 gr. de bière), d'antiseptiques minéraux ou de sels provenant de sucre impur.

Acide phosphorique : 25 à 40 pour 100 du poids des cendres ; très ordinairement 50 à 55 pour 100. Beaucoup de cendres contenant peu d'acide phospho-

¹ *Fresenius, Zeitschrift für anal. Chemic, t. XX, p. 78.*

² H. BUNGENER, *Moniteur scientifique*, 1882, p. 827.

rique indiquent presque certainement l'addition de sels minéraux ou de sucre impur.

Acidité : Le quotient d'acidité moyen pour les bières courantes est de 2 à 4.

Glycérine : 0,15 à 0,30 gr. dans 100 C. C. de bière (méthode de *Clausnitzer*); lorsqu'on trouve, d'après la méthode de *Clausnitzer*, plus de 0,4 pour 100 de glycérine, on peut conclure à une addition de cette substance.]

Antiseptiques. — La présence des antiseptiques (ajoutés à la bière pour assurer sa conservation) est reconnue à l'aide des réactions particulières à ces substances, au sujet desquelles nous devons renvoyer le lecteur aux traités généraux de chimie analytique. La séparation des substances dont il s'agit présente avec la bière quelques difficultés, parce qu'on obtient toujours des solutions très fortement colorées, dans lesquelles on ne peut que difficilement reconnaître les réactions, sans compter que les éléments normaux de la bière entrés aussi en solution modifient beaucoup les propriétés primitives des corps cherchés et peuvent par conséquent occasionner des erreurs. C'est pourquoi nous allons donner quelques indications pour la recherche des antiseptiques le plus fréquemment employés.

Le *bisulfite de calcium*, s'il n'a été ajouté qu'en petite quantité, est difficile à reconnaître avec certitude, comme nous nous en sommes assuré par de nombreuses expériences comparatives. La recherche de l'acide sulfureux au moyen de la réaction qui est employée pour le houblon soufré, ne donne pas ici le résultat désiré, car dans le mélange complexe qui constitue la bière, l'acide sulfureux ne semble pas être métamorphosé par l'hydrogène à l'état naissant aussi facilement que dans l'extrait aqueux du houblon. Mais lorsqu'on fait agir pendant longtemps l'hydrogène, il se forme dans toutes les bières de l'hydrogène sulfuré et par suite la méthode d'essai perd toute sa valeur. On peut découvrir avec une certitude plus grande l'acide sulfureux dans la bière en procédant de la manière suivante : Dans une cornue, dont le col, étiré en une pointe étroite, plonge dans un vase contenant une solution d'azotate d'argent, on distille 100 C. C. de bière jusqu'à ce qu'on ait recueilli environ un tiers du liquide. L'acide sulfureux qui passe à la distillation produit dans la solution d'argent un précipité blanc soluble dans l'acide azotique. Lorsqu'on a affaire à de grandes quantités de sulfite de calcium, on peut simplement distiller et ensuite mélanger une partie du liquide distillé avec une solution d'azotate d'argent. Comme l'oxydation de l'acide sulfureux dans la bière n'a pas lieu aussi rapidement que dans le houblon, on peut en découvrir la présence même lorsque la bière a été conservée pendant longtemps. C'est à peine si l'on peut conclure à la présence du bisulfite de calcium dans une bière, lorsque celle-ci présente une teneur plus élevée que d'ordinaire en acide sulfurique, parce que la proportion de ce dernier est soumise à de nombreuses variations, qui proviennent des matières premières (orge, houblon, eau).

[*Haas*¹ a indiqué récemment un procédé pour le dosage de l'acide sulfureux, qui est basé sur le principe suivant : Si l'on distille de l'acide sulfureux dans un courant d'acide carbonique et qu'on le fasse arriver dans une solution d'iode (5 gr. I, 7,5 gr. KI par litre), il se forme de l'acide sulfurique, que l'on précipite

¹ *Moniteur scientifique*, 1882, p. 426.

par le chlorure de baryum. En multipliant le poids du sulfate de baryum par 0,27468, on a le poids de l'acide sulfureux. L'appareil employé par *Haas* se compose d'un ballon d'environ 400 C. C., fermé par un bouchon en caoutchouc percé de deux trous. Dans l'un s'engage un tube de verre recourbé à angle droit, dont l'une des branches plonge jusqu'au fond du ballon, tandis que l'autre est reliée à un appareil à acide carbonique. Dans l'autre trou du bouchon on fixe un tube de dégagement recourbé deux fois à angle droit, dont on relie l'autre extrémité, au moyen d'un bouchon en caoutchouc, à l'une des branches d'un tube de *Péligot*. L'autre branche de ce dernier tube, dont chacune des boules doit avoir une capacité d'environ 100 C. C., reste ouverte. Pour déterminer la quantité d'acide sulfureux que contient une bière, on commence par chasser l'air de l'appareil au moyen d'un courant d'acide carbonique, puis on introduit dans le tube de *Péligot* 30 à 50 C. C. de solution d'iode. On soulève le bouchon du ballon, et sans interrompre le courant d'acide carbonique, on y verse, au moyen d'une pipette jaugée, 100 C. C. de la bière additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, afin de mettre en liberté l'acide sulfureux combiné. On referme ensuite le ballon, et au bout de quelque temps, on chauffe la bière, toujours en faisant passer de l'acide carbonique, jusqu'à ce que la moitié environ du liquide ait passé dans le tube à boules. Il est bon de plonger ce dernier pendant la durée de l'opération dans de l'eau que l'on maintient froide. On verse ensuite la solution d'iode, qui doit encore contenir de l'iode en excès, dans un gobelet de verre, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, on chauffe quelque temps, on précipite l'acide sulfurique formé par le chlorure de baryum, on filtre et on pèse. Les résultats sont parfaitement concordants. Si l'on ne fait pas passer de l'acide carbonique à travers l'appareil, on obtient des chiffres un peu plus bas, quoique approximativement exacts. Mais il faut distiller une quantité plus considérable de liquide, et en outre il arrive quelquefois que la solution d'iode remonte brusquement dans le tube qui relie l'appareil à boules au ballon.

Cette méthode est beaucoup plus sûre que celle indiquée plus haut lorsqu'il s'agit seulement de déceler la présence de l'acide sulfureux dans la bière. On peut en découvrir ainsi les moindres traces. Il suffit d'observer si le chlorure de baryum fait naître dans la solution d'iode, après la distillation, un précipité insoluble dans l'acide chlorhydrique.]

Acide salicylique et salicylate de sodium. — On peut découvrir les moindres traces d'acide salicylique de la manière suivante : On additionne 50 à 100 C. C. de bière de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on les agite avec de l'éther. On décante l'éther, on l'abandonne à l'évaporation spontanée et on ajoute au résidu une goutte de solution étendue de perchlorure de fer. La moindre trace d'acide salicylique est décelée par une coloration violette caractéristique. On peut aussi soumettre à la dialyse environ 100 C. C. de bière et essayer le liquide dialysé avec du perchlorure de fer. L'acide salicylique traverse très rapidement la membrane, mais de grandes quantités des principes colorants peuvent passer avant lui. Dans le cas de la présence d'une très faible proportion d'acide salicylique, on concentre un peu le liquide dialysé avant d'y ajouter le perchlorure de fer ou bien on l'évapore à siccité complète et du résidu on extrait l'acide salicylique avec un peu d'alcool ou d'éther.

[Nous devons faire remarquer que l'acide salicylique est fréquemment employé par les brasseurs pour le nettoyage de leurs ustensiles, et que par suite la bière peut en contenir des proportions minimales. Aussi lorsqu'on ne trouve dans une bière que des traces de cet acide, ne doit-on pas conclure à une addition frauduleuse.]

Matières colorantes. — On rencontre fréquemment des bières dont la nuance est foncée artificiellement. Cette manipulation est pratiquée dans les localités où le public aime les bières foncées et lorsque le brasseur ne peut parvenir à atteindre la couleur désirée par le brunissement que produit naturellement le malt. On emploie pour cela des substances tout à fait inoffensives, telles que le malt fortement torréfié, le caramel, le suc de réglisse, la chicorée, etc.

Les bières colorées artificiellement avec du *caramel* ou des substances analogues produisent souvent, lorsqu'on les verse dans un verre incolore, une mousse jaunâtre, tandis que la bière colorée naturellement, même lorsqu'elle a été additionnée d'une petite quantité de malt torréfié, donne lieu à une mousse d'un blanc pur. Une solution alcoolique de sulfate d'ammonium permet de reconnaître en quelques instants les matières colorantes artificielles. Si dans un vase cylindrique on agite la bière avec le double de son volume d'une solution alcoolique saturée de sulfate d'ammonium, et si ensuite on laisse reposer, il se forme deux couches dont l'inférieure, si la bière était colorée artificiellement, offre une coloration brune plus ou moins foncée. Avec la bière colorée naturellement, on observe une couche supérieure colorée et une inférieure très peu colorée.

Alcaloïdes et principes amers étrangers. — On suit pour la recherche de ces substances la méthode indiquée en 1874 par *Dragendorff* et *Kubicki*¹. Voici en quoi consiste cette méthode, telle qu'elle a été modifiée tout récemment par le premier de ces chimistes².

[On chauffe au bain-marie 2 litres de la bière suspecte, jusqu'à ce que le volume soit réduit de moitié, et au liquide encore chaud on ajoute de l'acétate de plomb aussi basique que possible, tant qu'il se produit un précipité. On sépare rapidement ce dernier par filtration, en évitant aussi complètement que possible le contact de l'acide carbonique de l'air, qui le décompose. Le précipité contient le principe amer du houblon, qui est éliminé d'autant plus complètement que l'acétate de plomb était plus basique; au liquide filtré on ajoute encore 40 à 50 gouttes de solution de gélatine (à 5 p. 100) et on précipite le plomb en excès par l'acide sulfurique; l'addition de la gélatine a pour but d'assurer le dépôt rapide du précipité. La liqueur filtrée de nouveau *n'est pas amère*, lorsque la bière n'a pas été falsifiée. On ajoute ensuite au liquide une quantité d'ammoniaque suffisante pour neutraliser tout l'acide sulfurique et une partie de l'acide acétique, on le réduit par évaporation au bain-marie à 250 ou 300 C. C., puis on y ajoute 4 volumes d'alcool absolu qui précipite la dextrine, etc. On agite vivement, on laisse déposer pendant 24 heures dans un lieu frais et on filtre; après avoir expulsé la majeure partie de l'alcool par distillation, on agite le liquide acide successivement avec de l'éther de pétrole (bouillant au-dessous de 60°), du

¹ BOLLEY, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^me édit. française, trad. par L. GAUTIER, p. 817.

² Pharmaceut. Zeitschrift für Russland, 1881, et Moniteur scientifique, 1882, p. 830.

benzol pur et du chloroforme; puis on répète ces trois traitements après avoir rendu le liquide alcalin avec de l'ammoniaque. La bière normale, traitée comme il vient d'être dit, se comporte de la manière suivante :

Extraits de la solution acide. L'éther de pétrole ne dissout que de petites quantités de matières en partie solides. Le résidu est à peine amer; l'acide sulfurique pur et concentré dissout la partie solide en jaune, même après addition de sucre, l'acide azotique agit de même; la solution dans l'acide chlorhydrique est presque incolore. Le benzol extrait un peu de matières résineuses, qui présentent les mêmes réactions que celles enlevées par l'éther de pétrole. Dissous dans l'acide sulfurique à 2 p. 100, ce résidu ne donne pas de précipité avec les réactifs ordinaires des alcaloïdes; la solution ne réduit pas le chlorure d'or même à chaud, elle se trouble au bout de quelque temps par l'addition d'acide phosphomolybdique. Le résidu d'évaporation du chloroforme présente les mêmes caractères.

Extraits de la solution ammoniacale. (Avant de rendre le liquide alcalin il faut l'agiter une dernière fois avec de l'éther de pétrole, afin d'enlever les dernières traces de chloroforme.) Le liquide alcalin ne cède presque rien à l'éther de pétrole. Le benzol extrait des traces d'une substance que l'on peut parfois faire cristalliser dans l'éther; elle ne présente aucune réaction chimique qui puisse la faire confondre avec un alcaloïde quelconque.

Lorsqu'on a affaire à une bière aigre, les extraits présentent les mêmes réactions, sauf que le benzol et le chloroforme enlèvent à la solution acide des traces d'une substance qui réduit sensiblement à chaud le chlorure d'or et souvent l'azotate d'argent. — Le moût de bière se comporte comme la bière.

On peut, en se servant de cette méthode, découvrir les substances suivantes :

Absinthe. L'éther de pétrole enlève à la solution acide de l'essence d'absinthe reconnaissable à son odeur et une partie de l'absinthine. Le résidu se dissout en brun dans l'acide sulfurique concentré; au contact de l'air humide, cette coloration passe au violet. Par dissolution dans l'acide sulfurique et addition d'un peu de sucre, on obtient un liquide rouge violet. Si l'on dissout une partie du résidu dans un peu d'eau, le liquide filtré réduit une solution ammoniacale d'azotate d'argent, précipite le chlorure d'or et l'iodure double de potassium et de mercure. Avec le tannin, le bromure de potassium bromé, l'iodure de potassium iodé, l'azotate de protoxyde de mercure on n'obtient qu'un léger trouble. Le benzol et le chloroforme dissolvent également de l'absinthine et le résidu donne les mêmes réactions.

La solution ammoniacale ne cède rien de pareil aux dissolvants.

Trèfle d'eau (Menyanthes trifoliata). La solution acide n'abandonne à l'éther de pétrole que des traces de principe amer. Le benzol et surtout le chloroforme dissolvent la mènyanthine, reconnaissable à son goût. Le résidu d'évaporation, chauffé avec de l'acide sulfurique à 10 p. 000, développe l'odeur de mènyanthol, réduit l'azotate d'argent ammoniacal et la liqueur cupro-potassique; cette solution sulfurique précipite l'iodure double de potassium et de mercure, l'iodure de potassium iodé, le tannin et le chlorure d'or.

La solution ammoniacale ne contient pas de principes particuliers.

Quassia. L'éther de pétrole dissout fort peu de quassine; le benzol et surtout le chloroforme en enlèvent davantage à la solution acide. Le résidu, qui est très amer, se colore en rouge pâle par l'addition d'acide sulfurique et de sucre; sa solution réduit facilement l'azotate d'argent ammoniacal et le chlorure d'or, précipite l'iodure double de potassium et de mercure, l'iodure de potassium iodé, le tannin et faiblement l'acétate basique de plomb.

Colchique. Le résidu d'évaporation de l'éther de pétrole ne diffère pas de celui qu'on obtient avec la bière normale. Le benzol enlève un peu de colchicine et de colchicéine, qui se dissolvent en jaune dans l'acide sulfurique concentré; la solution sulfurique passe au violet, puis au bleu, enfin au vert par l'addition de salpêtre. On obtient la même réaction en dissolvant le résidu dans l'acide azotique à 1,50 de densité; la coloration verte disparaît au bout de quelque temps; si l'on sursature alors la solution azotique avec de la potasse caustique, il se produit une coloration rouge persistante. — Le résidu d'évaporation du chloroforme contient une plus grande quantité de colchicine; aussi peut-on obtenir, outre ces réactions colorées, des précipités avec les réactifs ordinaires des alcaloïdes: iodure de potassium iodé, iodures doubles de potassium et de bismuth, de potassium et de mercure, acide phosphomolybdique, chlorure d'or, tannin, eau de chlore, etc.. Les réactions colorées sont en général peu nettes avec ce résidu, par suite de la présence de diverses autres substances. Pour isoler la colchicine, on traite le résidu par l'eau, on précipite par le tannin, on filtre, on triture le précipité humide avec de l'oxyde de plomb, on chauffe le mélange avec de l'eau ou de l'alcool, on filtre, on évapore le liquide et on se sert du résidu pour produire les réactions colorées. — Le houblon contient une substance offrant des réactions analogues à celles de la colchicine; mais elle est éliminée lorsqu'on traite la bière comme il a été dit plus haut. — Lorsque la colchicine a été extraite incomplètement de la solution acide, on en retrouve une certaine quantité en traitant la solution rendue alcaline.

Coque du Levant. L'éther de pétrole et le benzol ne dissolvent rien de caractéristique. Le chloroforme, et mieux encore l'alcool amylique, dissolvent la picrotoxine; mais elle ne se trouve pas dans le résidu dans un état de pureté suffisant pour que ses réactions soient nettes. Comme essai préliminaire, on essayera si la solution aqueuse d'une partie de résidu a une action toxique sur les poissons, et si elle réduit la liqueur de *Fehling*. Si cela est, on dissout ce qui reste du résidu dans de l'eau chaude, on filtre, on agite de nouveau avec du chloroforme, on laisse évaporer, et on répète cette série d'opérations jusqu'à ce qu'on obtienne un résidu cristallin. La picrotoxine se dépose par évaporation lente de sa solution alcoolique en longues aiguilles, solubles en jaune dans l'acide sulfurique. Si l'on humecte un mélange de picrotoxine et de 5 ou 6 parties de salpêtre avec un peu d'acide sulfurique concentré, de manière à obtenir une masse plastique, et si l'on sursature avec de la soude à 1,3 de densité, on obtient un liquide rouge brique. Mais il vaut mieux humecter les cristaux de picrotoxine avec de l'acide azotique concentré, évaporer à sec au bain-marie, ajouter un peu d'acide sulfurique et sursaturer avec de la soude.

Coloquinte. La colocynthine ne se dissout pas dans l'éther de pétrole et le benzol. On la retrouve dans le résidu d'évaporation du chloroforme. Elle est

excessivement amère, elle réduit la liqueur de *Fehling*, se dissout en rouge dans l'acide sulfurique concentré, en violet dans le réactif de *Frøehde* (0,01 gr. de molybdate de sodium dans 1 C.C. d'acide sulfurique concentré). Elle est précipitée par le tannin. Les réactions colorées ne réussissent bien que lorsqu'on a purifié la colocyntine par dissolution dans l'eau et extraction par le chloroforme.

Salicine (provenant en général de l'addition d'écorce de saule). Elle se dissout difficilement dans l'éther de pétrole, le benzol et le chloroforme. L'alcool amylique l'extrait de la solution acide. Elle développe, lorsqu'on la chauffe avec du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, l'odeur de l'hydrure de salicyle. Purifiée à plusieurs reprises par dissolution dans l'eau et extraction par l'alcool amylique, elle se dissout en rouge dans l'acide azotique concentré, en rouge violet dans le réactif de *Frøehde*.

Strychnine. Elle ne peut être extraite que de la liqueur ammoniacale; elle est peu soluble dans l'éther de pétrole, davantage dans le benzol et le chloroforme. On la reconnaît à ce que sa solution dans l'acide sulfurique est colorée en bleu par le bicarbonate de potassium.

Atropine et l'*hyoscyamine* se trouvent également dans les résidus d'évaporation du benzol et du chloroforme (solution ammoniacale). Leurs réactions physiologiques sont les seules qui permettent de les identifier.

Certains principes amers du *piment* (*Capsicum annuum*), du *garou* (*Daphne mezereum*), du *chardon béni* (*Cnicus benedictus*) et de la *petite centauree* (*Erythrea centaureum*) peuvent être extraits de la solution acide par agitation avec le benzol et le chloroforme. Il est peu probable que ces substances servent jamais à la falsification de la bière.

Le procédé qui vient d'être décrit ne peut pas servir pour la recherche des principes amers de l'aloès et de la gentiane, parce qu'ils sont en partie précipités par l'acétate basique de plomb ou qu'ils ne passent pas dans le dissolvant.

Aloès. Pour rechercher l'aloès, il faut employer pour la précipitation l'acétate neutre de plomb, et comme dissolvant l'alcool amylique. Le résidu d'évaporation doit avoir le goût caractéristique de l'aloès, donner des précipités avec le bromure de potassium bromé, l'acétate basique de plomb et l'azotate de protoxyde de mercure, et réduire à chaud la liqueur de *Fehling* et le chlorure d'or. Le tannin produit un précipité soluble en partie dans un excès du réactif. Une partie du résidu, humectée avec de l'acide azotique concentré, qu'on chasse ensuite au bain-marie, se colore en rouge, lorsqu'on la chauffe avec de la potasse et du cyanure de potassium. Il faut remarquer que la bière normale traitée de cette manière abandonne à l'alcool amylique une substance que le tannin précipite sans que le précipité soit soluble dans un excès du réactif; cette substance donne la même réaction que l'aloès avec l'azotate de protoxyde de mercure, mais pas avec les autres réactifs.

Gentiane. — On précipite également par l'acétate neutre de plomb et on élimine exactement l'excès de plomb par l'acide sulfurique. On évapore à consistance sirupeuse et on soumet à la dialyse l'extrait acidulé par l'acide azotique. La substance amère de la gentiane passe dans le liquide extérieur; on neutralise

ce dernier, puis on le précipite par l'acétate neutre de plomb, on filtre et on ajoute à la liqueur de l'acétate de plomb basique et de l'ammoniaque, qui précipitent le principe amer. On filtre, on lave le précipité, on le décompose par l'hydrogène sulfuré, puis on agite la solution avec du benzol ou du chloroforme. Le résidu d'évaporation contient le principe amer de la gentiane; sa solution aqueuse se colore en brun par le chlorure de fer; il ne se forme de précipité que lorsqu'il reste quelques traces de certains composés de la bière normale. Le principe amer réduit l'azotate d'argent ammoniacal et la liqueur de *Fehling*. Le bromure de potassium bromé, l'azotate de protoxyde de mercure, le chlorure d'or et l'acide phosphomolybdique le précipitent; avec le chlorure de mercure et l'iodure de potassium et de mercure on obtient un trouble.]

*Fleck*¹ a indiqué le procédé suivant pour découvrir et doser l'acide picrique dans la bière : On évapore à consistance sirupeuse 500 C.C. de la bière à essayer et on mélange le sirop avec dix volumes d'alcool absolu, on filtre pour séparer le précipité qui a pris naissance, on lave celui-ci aussi complètement que possible et l'on évapore à sec le liquide alcoolique. On fait bouillir plusieurs fois avec de l'eau le résidu de l'évaporation, jusqu'à ce que l'eau ne se colore plus, on évapore et on traite par l'éther le résidu de l'évaporation. La solution étherée contient l'acide picrique presque pur. Pour doser ce dernier, on distille l'éther, on traite le résidu par le chloroforme anhydre ou le benzol et l'on évapore l'extrait dans une capsule tarée. Dans une bière mélangée avec 5 milligrammes d'acide picrique, on peut retrouver, de cette façon, 5,6 milligrammes de ce dernier.

Griessmayer décrit un procédé rapide indiqué par *Vitali* : On agite 10 C.C. de bière avec 5 C.C. d'alcool amylique, on décante la couche d'alcool amylique surnageante, on l'évapore et on traite le résidu à chaud par le cyanure de potassium ou le sulfure d'ammonium; s'il se produit une coloration rouge de sang, c'est l'indice de la présence de l'acide picrique. On peut aussi faire bouillir le résidu avec du glucose et une lessive de soude; dans ce cas, on obtient une coloration rouge de sang en présence d'acide picrique. Les indications manquent au sujet du degré de sensibilité de la réaction; d'après nos expériences, la réaction n'est pas suffisamment sensible.

La recherche de l'acide picrique dans la bière par teinture de la laine ne donne pas des résultats satisfaisants².

Produits secondaires et déchets. — 1° *Houblon épuisé*, 2° *Drèche*, 3° *Boue superficielle*, 4° *Tourillons*, 5° *Levure* et 6° *Lie des tonneaux à bière*. Le houblon épuisé, la drèche, la boue superficielle et les tourillons peuvent être essayés au point de vue de leur valeur comme aliments pour le bétail, la lie des tonneaux et quelquefois aussi le houblon épuisé au point de leur valeur comme engrais.

Drèche, etc. — Il arrive assez souvent, par suite d'une anomalie quelconque dans la constitution du malt ou de l'emploi d'une trop haute température pour le brassage, etc., qu'une partie de l'amidon s'est soustraite à l'action de la diastase et reste non dissoute (non saccharifiée). En pareil cas, on peut facilement

¹ Correspondenzblatt der Vereins analyt. Chemiker, 1880, p. 77.

² Voyez BOLLEY, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^e édit. française, p. 821.

découvrir la présence de l'amidon avec la solution d'iode, en observant les précautions indiquées précédemment. On essaye de la même manière la *boue superficielle* (*boue de malt*), c'est-à-dire la masse pâteuse qui pendant le brassage se dépose sur la drèche.

On peut aussi se demander si tous les éléments de l'extrait ont été enlevés au malt, ou en d'autres termes si l'on a atteint le plus grand rendement possible. Pour être renseigné sur ce point, on fait avec la drèche une expérience de brassage, mais en se servant, au lieu d'eau, d'un volume exactement mesuré d'un extrait de malt préparé à froid, dont on doit déterminer la teneur en extrait, si l'on recherche directement dans le moût la portion d'extrait enlevée à la drèche. Naturellement cela n'est pas nécessaire dans la méthode par détermination directe de la drèche.

Levure. — L'essai de la levure, qui est employée dans les brasseries sous forme de *levure superficielle* ou de *dépôt* et constitue toujours le produit secondaire d'une précédente opération, se borne, s'il s'agit seulement de déterminer si elle peut produire une bière saine, à la constatation de ses *propriétés physiques et physiologiques*¹ : grandeur et forme des cellules, nature du contenu de celles-ci, nombre des cellules vivantes comparé à celui des cellules ayant perdu leurs fonctions vitales, cellules déjà entrées en décomposition ; toutes ces constatations ne peuvent être faites qu'à l'aide du microscope. Une bonne levure se dépose facilement dans l'eau sous forme d'une masse compacte, non diffuente. Des expériences de culture effectuées en petit fournissent des renseignements sur la faculté de multiplication de la levure. On emploie dans ce but de petits ballons de 100 à 200 C. C. de capacité, que l'on remplit aux deux tiers tout au plus avec du moût clair (provenant de l'égouttage des sacs dans lesquels la levure est expédiée), on fait bouillir pendant quelques instants, et pendant que le liquide est encore en ébullition on recouvre le ballon avec du papier à filtrer que l'on a préalablement passé dans une flamme². Après le refroidissement, on met en levain le ballon ainsi préparé et dans ce but on soulève légèrement un instant le papier qui le ferme, pour y faire tomber, à l'aide d'un petit tube de verre ou d'un petit morceau de fil de plomb, de petites quantités de levure, puis on ferme rapidement le ballon avec soin. Il est essentiel de faire un grand nombre d'expériences parallèles, en employant la même levure, parce que c'est seulement de cette façon que l'on obtient des résultats certains. Pendant l'observation, on place tous les échantillons dans un appartement ou une autre enceinte offrant une température uniforme et modérée. La fermentation normale dépendant de différents facteurs, parmi lesquels la composition du liquide nutritif (du moût) et la pureté et la vitalité du ferment offrent une influence prépondérante, il est indispensable que dans tous les essais l'expérimentateur ne perde pas de vue ces conditions ; comme jusqu'à présent on ne possède encore que peu de données chimiques positives, il faut toujours qu'il opère empiriquement en imitant les procédés connus de la fabrication et surtout qu'il procède par comparaison. Le degré de fermentation du moût, une fois la fermentation terminée,

¹ Voy. Chap. XVI, *Fabrication de l'alcool*.

² Voy. PASTEUR, *Étude sur le vin et Étude sur la bière*.

l'augmentation de la levure, déduite du poids sec de la levure produite ou du nombre des cellules qui ont pris naissance, etc., serviront de point d'appui pour se rendre compte de la qualité de la levure soumise à l'essai.

Lorsqu'il s'agit de soumettre une levure à l'analyse chimique, il faut d'abord la débarrasser des substances que le moût y a déposées. On la délave bien avec une quantité d'eau pas trop grande et on agite la bouillie sur un tamis fin en laiton ou en crin, qui ne laisse passer que les cellules (les bactéries, etc.); un tamis avec 1500 mailles par centimètre carré offre une finesse suffisante. On place la levure tamisée sur de la glace ou dans un mélange réfrigérant, où elle se dépose assez rapidement. Le dépôt épais obtenu est étendu sur des plaques de porcelaine poreuse, et, lorsque la majeure partie du liquide est absorbée, on dessèche, mais pas au-dessus de 100°, jusqu'à ce que la masse puisse être pulvérisée. On emploie pour l'analyse la poudre fine, mais comme celle-ci n'est pas absolument sèche, il faut préalablement, afin de pouvoir rapporter les résultats à la substance sèche, déterminer la teneur en eau dans un échantillon.

La *levure commerciale* (levure pressée) est fréquemment mélangée avec de la *farine*, du *plâtre* ou de la *craie*, de la *terre boltaire*, etc. La recherche de ces substances ne présente pas pour le chimiste de difficultés particulières.

TABLE DE SCHULTZE

Donnant la teneur en extrait du moût et de la bière correspondant aux poids spécifiques.

POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans		POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans		POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans	
	100 gr.	100 C. C.		100 gr.	100 C. C.		100 gr.	100 C. C.
1,0000	0,00	0,00	1,0038	1,00	1,00	1,0076	1,97	1,98
1,0001	0,03	0,03	1,0039	1,02	1,02	1,0077	2,00	2,02
1,0002	0,05	0,05	1,0040	1,05	1,05	1,0078	2,02	2,04
1,0003	0,08	0,08	1,0041	1,08	1,08	1,0079	2,05	2,07
1,0004	0,10	0,10	1,0042	1,10	1,10	1,0080	2,07	2,09
1,0005	0,13	0,13	1,0043	1,13	1,13	1,0081	2,10	2,12
1,0006	0,16	0,16	1,0044	1,15	1,16	1,0082	2,12	2,14
1,0007	0,18	0,18	1,0045	1,18	1,19	1,0083	2,15	2,17
1,0008	0,21	0,21	1,0046	1,21	1,22	1,0084	2,17	2,19
1,0009	0,24	0,24	1,0047	1,23	1,24	1,0085	2,20	2,22
1,0010	0,26	0,26	1,0048	1,26	1,27	1,0086	2,23	2,25
1,0011	0,29	0,29	1,0049	1,29	1,30	1,0087	2,25	2,27
1,0012	0,31	0,31	1,0050	1,31	1,32	1,0088	2,28	2,30
1,0013	0,34	0,34	1,0051	1,34	1,35	1,0089	2,30	2,32
1,0014	0,37	0,37	1,0052	1,36	1,37	1,0090	2,33	2,35
1,0015	0,39	0,39	1,0053	1,39	1,40	1,0091	2,35	2,37
1,0016	0,42	0,42	1,0054	1,41	1,42	1,0092	2,38	2,40
1,0017	0,45	0,45	1,0055	1,44	1,45	1,0093	2,41	2,43
1,0018	0,47	0,47	1,0056	1,46	1,47	1,0094	2,43	2,45
1,0019	0,50	0,50	1,0057	1,49	1,50	1,0095	2,46	2,48
1,0020	0,52	0,52	1,0058	1,51	2,52	1,0096	2,48	2,50
1,0021	0,55	0,55	1,0059	1,54	1,55	1,0097	2,51	2,53
1,0022	0,58	0,58	1,0060	1,56	1,57	1,0098	2,53	2,55
1,0023	0,60	0,60	1,0061	1,59	1,60	1,0099	2,56	2,59
1,0024	0,63	0,63	1,0062	1,62	1,63	1,0100	2,58	2,61
1,0025	0,66	0,66	1,0063	1,64	1,65	1,0101	2,61	2,64
1,0026	0,68	0,68	1,0064	1,67	1,68	1,0102	2,64	2,67
1,0027	0,71	0,71	1,0065	1,69	1,70	1,0103	2,66	2,69
1,0028	0,73	0,73	1,0066	1,72	1,73	1,0104	2,69	2,72
1,0029	0,76	0,76	1,0067	1,74	1,75	1,0105	2,71	2,74
1,0030	0,79	0,79	1,0068	1,77	1,78	1,0106	2,74	2,77
1,0031	0,81	0,81	1,0069	1,79	1,80	1,0107	2,76	2,79
1,0032	0,84	0,84	1,0070	1,82	1,83	1,0108	2,79	2,82
1,0033	0,87	0,87	1,0071	1,84	1,85	1,0109	2,82	2,85
1,0034	0,89	0,89	1,0072	1,87	1,88	1,0110	2,84	2,87
1,0035	0,92	0,92	1,0073	1,90	1,91	1,0111	2,87	2,90
1,0036	0,94	0,94	1,0074	1,92	1,93	1,0112	2,89	2,92
1,0037	0,97	0,97	1,0075	1,95	1,96	1,0113	2,92	2,95

POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans		POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans		POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans	
	100 gr.	100 C. C.		100 gr.	100 C. C.		100 gr.	100 C. C.
1,0114	2,94	2,97	1,0157	4,05	4,11	1,0200	5,20	5,50
1,0115	2,97	3,00	1,0158	4,08	4,14	1,0201	5,23	5,54
1,0116	2,99	3,02	1,0159	4,10	4,17	1,0202	5,25	5,56
1,0117	3,02	3,06	1,0160	4,13	4,20	1,0203	5,28	5,59
1,0118	3,05	3,09	1,0161	4,16	4,23	1,0204	5,30	5,61
1,0119	3,07	3,11	1,0162	4,18	4,25	1,0205	5,33	5,64
1,0120	3,10	3,14	1,0163	4,21	4,28	1,0206	5,35	5,66
1,0121	3,12	3,16	1,0164	4,23	4,30	1,0207	5,38	5,69
1,0122	3,15	3,19	1,0165	4,26	4,33	1,0208	5,40	5,71
1,0123	3,17	3,21	1,0166	4,28	4,35	1,0209	5,43	5,74
1,0124	3,20	3,24	1,0167	4,31	4,38	1,0210	5,45	5,76
1,0125	3,23	3,27	1,0168	4,34	4,41	1,0211	5,48	5,79
1,0126	3,25	3,29	1,0169	4,36	4,43	1,0212	5,50	5,82
1,0127	3,28	3,32	1,0170	4,39	4,46	1,0213	5,53	5,85
1,0128	3,30	3,34	1,0171	4,42	4,50	1,0214	5,55	5,87
1,0129	3,33	3,37	1,0172	4,44	4,52	1,0215	5,57	5,90
1,0130	3,35	3,39	1,0173	4,47	4,55	1,0216	5,60	5,93
1,0131	3,38	3,42	1,0174	4,50	4,58	1,0217	5,62	5,96
1,0132	3,41	3,46	1,0175	4,53	4,61	1,0218	5,65	5,99
1,0133	3,43	3,48	1,0176	4,55	4,63	1,0219	5,67	6,02
1,0134	3,46	3,51	1,0177	4,58	4,66	1,0220	5,70	6,05
1,0135	3,48	3,53	1,0178	4,61	4,69	1,0221	5,72	6,08
1,0136	3,51	3,56	1,0179	4,63	4,71	1,0222	5,75	6,11
1,0137	3,54	3,59	1,0180	4,66	4,74	1,0223	5,77	6,14
1,0138	3,56	3,61	1,0181	4,69	4,77	1,0224	5,80	6,17
1,0139	3,59	3,64	1,0182	4,71	4,80	1,0225	5,82	6,20
1,0140	3,61	3,66	1,0183	4,74	4,83	1,0226	5,84	6,23
1,0141	3,64	3,69	1,0184	4,77	4,86	1,0227	5,87	6,26
1,0142	3,66	3,71	1,0185	4,79	4,88	1,0228	5,89	6,29
1,0143	3,69	3,74	1,0186	4,82	4,91	1,0229	5,92	6,32
1,0144	3,72	3,77	1,0187	4,85	4,94	1,0230	5,94	6,35
1,0145	3,74	3,79	1,0188	4,88	4,97	1,0231	5,97	6,38
1,0146	3,77	3,83	1,0189	4,90	4,99	1,0232	5,99	6,41
1,0147	3,79	3,85	1,0190	4,93	5,02	1,0233	6,02	6,44
1,0148	3,82	3,88	1,0191	4,96	5,05	1,0234	6,04	6,47
1,0149	3,85	3,91	1,0192	4,98	5,08	1,0235	6,07	6,50
1,0150	3,87	3,93	1,0193	5,01	5,11	1,0236	6,09	6,53
1,0151	3,90	3,96	1,0194	5,04	5,14	1,0237	6,11	6,56
1,0152	3,92	3,98	1,0195	5,06	5,16	1,0238	6,14	6,59
1,0153	3,95	4,01	1,0196	5,09	5,19	1,0239	6,16	6,62
1,0154	3,97	4,03	1,0197	5,12	5,22	1,0240	6,19	6,65
1,0155	4,00	4,06	1,0198	5,15	5,25	1,0241	6,21	6,68
1,0156	4,03	4,09	1,0199	5,17	5,27	1,0242	6,24	6,71

POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans		POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans		POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans	
	100 gr.	100 C. C.		100 gr.	100 C. C.		100 gr.	100 C. C.
1,0243	6,26	6,41	1,0286	7,59	7,60	1,0529	8,37	8,65
1,0244	6,29	6,44	1,0287	7,42	7,63	1,0530	8,40	8,68
1,0245	6,31	6,46	1,0288	7,44	7,65	1,0531	8,43	8,71
1,0246	6,34	6,50	1,0289	7,46	7,68	1,0532	8,45	8,73
1,0247	6,36	6,52	1,0290	7,48	7,70	1,0533	8,48	8,76
1,0248	6,39	6,55	1,0291	7,51	7,73	1,0534	8,51	8,79
1,0249	6,41	6,57	1,0292	7,53	7,75	1,0535	8,55	8,82
1,0250	6,41	6,60	1,0293	7,55	7,77	1,0536	8,56	8,85
1,0251	6,47	6,63	1,0294	7,57	7,79	1,0537	8,59	8,88
1,0252	6,50	6,66	1,0295	7,60	7,82	1,0538	8,61	8,90
1,0253	6,52	6,68	1,0296	7,62	7,85	1,0539	8,64	8,93
1,0254	6,55	6,72	1,0297	7,64	7,87	1,0540	8,67	8,96
1,0255	6,58	6,75	1,0298	7,66	7,89	1,0541	8,70	9,00
1,0256	6,61	6,78	1,0299	7,69	7,92	1,0542	8,72	9,02
1,0257	6,63	6,80	1,0500	7,71	7,94	1,0543	8,75	9,05
1,0258	6,66	6,85	1,0501	7,73	7,96	1,0544	8,78	9,08
1,0259	6,69	6,86	1,0502	7,75	7,98	1,0545	8,80	9,10
1,0260	6,71	6,88	1,0503	7,77	8,01	1,0546	8,85	9,14
1,0261	6,74	6,92	1,0504	7,80	8,04	1,0547	8,86	9,17
1,0262	6,77	6,95	1,0505	7,82	8,06	1,0548	8,88	9,19
1,0263	6,80	6,98	1,0506	7,84	8,08	1,0549	8,91	9,22
1,0264	6,82	7,00	1,0507	7,86	8,10	1,0550	8,94	9,25
1,0265	6,85	7,03	1,0508	7,89	8,13	1,0551	8,97	9,28
1,0266	6,88	7,06	1,0509	7,91	8,15	1,0552	8,99	9,31
1,0267	6,91	7,09	1,0510	7,93	8,18	1,0553	9,02	9,34
1,0268	6,93	7,12	1,0511	7,95	8,20	1,0554	9,05	9,37
1,0269	6,96	7,15	1,0512	7,98	8,23	1,0555	9,07	9,39
1,0270	6,99	7,18	1,0513	8,00	8,25	1,0556	9,10	9,42
1,0271	7,01	7,20	1,0514	8,02	8,27	1,0557	9,13	9,46
1,0272	7,04	7,23	1,0515	8,04	8,29	1,0558	9,15	9,48
1,0273	7,07	7,26	1,0516	8,07	8,33	1,0559	9,18	9,51
1,0274	7,10	7,29	1,0517	8,09	8,35	1,0560	9,21	9,54
1,0275	7,12	7,32	1,0518	8,11	8,37	1,0561	9,24	9,57
1,0276	7,15	7,35	1,0519	8,13	8,39	1,0562	9,26	9,60
1,0277	7,18	7,38	1,0520	8,16	8,42	1,0563	9,29	9,65
1,0278	7,21	7,41	1,0521	8,18	8,44	1,0564	9,31	9,65
1,0279	7,23	7,43	1,0522	8,20	8,46	1,0565	9,34	9,68
1,0280	7,26	7,46	1,0523	8,22	8,49	1,0566	9,36	9,70
1,0281	7,28	7,48	1,0524	8,25	8,52	1,0567	9,38	9,72
1,0282	7,30	7,51	1,0525	8,27	8,54	1,0568	9,41	9,76
1,0283	7,33	7,54	1,0526	8,29	8,56	1,0569	9,43	9,78
1,0284	7,35	7,56	1,0527	8,32	8,59	1,0570	9,45	9,80
1,0285	7,37	7,58	1,0528	8,34	8,61	1,0571	9,48	9,83

POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans		POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans		POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans	
	100 gr.	100 C. C.		100 gr.	100 C. C.		100 gr.	100 C. C.
1,0372	9,50	9,85	1,0415	10,52	10,96	1,0458	11,60	12,13
1,0373	9,52	9,88	1,0416	10,55	10,99	1,0459	11,62	12,15
1,0374	9,55	9,91	1,0417	10,57	11,01	1,0460	11,65	12,19
1,0375	9,57	9,93	1,0418	10,60	11,04	1,0461	11,67	12,21
1,0376	9,59	9,95	1,0419	10,62	11,06	1,0462	11,70	12,24
1,0377	9,62	9,98	1,0420	10,65	11,10	1,0463	11,72	12,26
1,0378	9,64	10,00	1,0421	10,67	11,12	1,0464	11,75	12,50
1,0379	9,66	10,03	1,0422	10,70	11,15	1,0465	11,77	12,32
1,0380	9,69	10,06	1,0423	10,72	11,17	1,0466	11,79	12,34
1,0381	9,71	10,08	1,0424	10,75	11,21	1,0467	11,82	12,37
1,0382	9,73	10,10	1,0425	10,77	11,23	1,0468	11,84	12,59
1,0383	9,76	10,13	1,0426	10,80	11,26	1,0469	11,87	12,43
1,0384	9,78	10,16	1,0427	10,82	11,28	1,0470	11,89	12,45
1,0385	9,81	10,19	1,0428	10,85	11,31	1,0471	11,92	12,48
1,0386	9,83	10,21	1,0429	10,88	11,35	1,0472	11,94	12,50
1,0387	9,85	10,23	1,0430	10,90	11,37	1,0473	11,97	12,54
1,0388	9,88	10,26	1,0431	10,93	11,40	1,0474	11,99	12,56
1,0389	9,90	10,29	1,0432	10,95	11,42	1,0475	12,01	12,58
1,0390	9,92	10,31	1,0433	10,98	11,46	1,0476	12,04	12,61
1,0391	9,95	10,34	1,0434	11,00	11,48	1,0477	12,06	12,64
1,0392	9,97	10,36	1,0435	11,03	11,51	1,0478	12,09	12,67
1,0393	9,99	10,38	1,0436	11,05	11,53	1,0479	12,11	12,69
1,0394	10,02	10,41	1,0437	11,08	11,56	1,0480	12,14	12,72
1,0395	10,04	10,44	1,0438	11,10	11,59	1,0481	12,16	12,74
1,0396	10,06	10,46	1,0439	11,13	11,62	1,0482	12,19	12,78
1,0397	10,09	10,49	1,0440	11,15	11,64	1,0483	12,21	12,80
1,0398	10,11	10,51	1,0441	11,18	11,67	1,0484	12,23	12,82
1,0399	10,13	10,53	1,0442	11,20	11,70	1,0485	12,26	12,85
1,0400	10,16	10,57	1,0443	11,23	11,73	1,0486	12,28	12,88
1,0401	10,18	10,59	1,0444	11,25	11,75	1,0487	12,31	12,91
1,0402	10,20	10,61	1,0445	11,28	11,78	1,0488	12,33	12,93
1,0403	10,23	10,64	1,0446	11,30	11,80	1,0489	12,36	12,96
1,0404	10,25	10,66	1,0447	11,33	11,84	1,0490	12,38	12,99
1,0405	10,27	10,69	1,0448	11,35	11,86	1,0491	12,41	13,02
1,0406	10,30	10,72	1,0449	11,38	11,89	1,0492	12,43	13,04
1,0407	10,32	10,74	1,0450	11,40	11,91	1,0493	12,45	13,06
1,0408	10,35	10,77	1,0451	11,43	11,95	1,0494	12,48	13,10
1,0409	10,37	10,79	1,0452	11,45	11,97	1,0495	12,50	13,12
1,0410	10,40	10,83	1,0453	11,48	12,00	1,0496	12,53	13,15
1,0411	10,42	10,85	1,0454	11,50	12,02	1,0497	12,55	13,17
1,0412	10,45	10,88	1,0455	11,53	12,05	1,0498	12,58	13,21
1,0413	10,47	10,90	1,0456	11,55	12,08	1,0499	12,60	13,23
1,0414	10,50	10,93	1,0457	11,57	12,10	1,0500	12,63	13,26

POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans		POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans		POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans	
	100 gr.	100 C. C.		100 gr.	100 C. C.		100 gr.	100 C. C.
1,0501	12,65	13,28	1,0544	15,71	14,46	1,0587	14,81	15,68
1,0502	12,67	13,31	1,0545	15,73	14,48	1,0588	14,83	15,70
1,0503	12,70	13,34	1,0546	15,76	14,51	1,0589	14,86	15,74
1,0504	12,72	13,36	1,0547	15,78	14,53	1,0590	14,89	15,77
1,0505	12,75	13,39	1,0548	15,81	14,57	1,0591	14,91	15,79
1,0506	12,77	13,42	1,0549	15,83	14,59	1,0592	14,94	15,82
1,0507	12,80	13,45	1,0550	15,86	14,62	1,0593	14,96	15,85
1,0508	12,82	13,47	1,0551	15,88	14,64	1,0594	14,99	15,88
1,0509	12,85	13,50	1,0552	15,91	14,68	1,0595	15,02	15,91
1,0510	12,87	13,53	1,0553	15,93	14,70	1,0596	15,04	15,94
1,0511	12,90	13,56	1,0554	15,96	14,73	1,0597	15,07	15,97
1,0512	12,92	13,58	1,0555	15,98	14,76	1,0598	15,09	15,99
1,0513	12,94	13,60	1,0556	16,01	14,79	1,0599	15,11	16,02
1,0514	12,97	13,64	1,0557	16,03	14,81	1,0600	15,14	16,05
1,0515	12,99	13,66	1,0558	16,06	14,84	1,0601	15,16	16,07
1,0516	13,02	13,69	1,0559	16,08	14,87	1,0602	15,18	16,09
1,0517	13,04	13,71	1,0560	16,11	14,90	1,0603	15,20	16,12
1,0518	13,07	13,75	1,0561	16,13	14,92	1,0604	15,23	16,15
1,0519	13,09	13,77	1,0562	16,16	14,96	1,0605	15,25	16,17
1,0520	13,12	13,80	1,0563	16,18	14,98	1,0606	15,27	16,20
1,0521	13,14	13,82	1,0564	16,21	15,01	1,0607	15,29	16,22
1,0522	13,16	13,85	1,0565	16,23	15,03	1,0608	15,31	16,24
1,0523	13,19	13,88	1,0566	16,26	15,07	1,0609	15,34	16,27
1,0524	13,21	13,90	1,0567	16,28	15,09	1,0610	15,36	16,30
1,0525	13,24	13,94	1,0568	16,31	15,12	1,0611	15,38	16,32
1,0526	13,26	13,96	1,0569	16,33	15,15	1,0612	15,40	16,34
1,0527	13,29	13,99	1,0570	16,36	15,18	1,0613	15,43	16,38
1,0528	13,31	14,01	1,0571	16,38	15,20	1,0614	15,45	16,40
1,0529	13,34	14,05	1,0572	16,41	15,23	1,0615	15,47	16,42
1,0530	13,36	14,07	1,0573	16,44	15,27	1,0616	15,49	16,44
1,0531	13,38	14,09	1,0574	16,46	15,29	1,0617	15,52	16,48
1,0532	13,41	14,12	1,0575	16,49	15,32	1,0618	15,54	16,50
1,0533	13,43	14,15	1,0576	16,52	15,36	1,0619	15,56	16,52
1,0534	13,46	14,18	1,0577	16,54	15,38	1,0620	15,58	16,55
1,0535	13,48	14,20	1,0578	16,57	15,41	1,0621	15,60	16,57
1,0536	13,51	14,23	1,0579	16,59	15,43	1,0622	15,63	16,60
1,0537	13,53	14,26	1,0580	16,62	15,47	1,0623	15,65	16,62
1,0538	13,56	14,29	1,0581	16,65	15,50	1,0624	15,67	16,64
1,0539	13,58	14,31	1,0582	16,67	15,52	1,0625	15,69	16,66
1,0540	13,61	14,34	1,0583	16,70	15,56	1,0626	15,72	16,70
1,0541	13,63	14,37	1,0584	16,73	15,59	1,0627	15,74	16,73
1,0542	13,66	14,40	1,0585	16,75	15,61	1,0628	15,76	16,75
1,0543	13,68	14,42	1,0586	16,78	15,65	1,0629	15,78	16,77

POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans		POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans		POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans	
	100 gr.	100 C. C.		100 gr.	100 C. C.		100 gr.	100 C. C.
1,0650	15,80	16,80	1,0675	16,81	17,94	1,0716	17,84	19,12
1,0651	15,85	16,85	1,0674	16,84	17,98	1,0717	17,86	19,14
1,0652	15,85	16,85	1,0675	16,86	18,00	1,0718	17,88	19,16
1,0653	15,87	16,87	1,0676	16,89	18,05	1,0719	17,90	19,19
1,0654	15,89	16,90	1,0677	16,91	18,05	1,0720	17,95	19,22
1,0655	15,92	16,95	1,0678	16,94	18,09	1,0721	17,95	19,24
1,0656	15,94	16,95	1,0679	16,96	18,11	1,0722	17,97	19,27
1,0657	15,96	16,98	1,0680	16,99	18,15	1,0723	17,99	19,29
1,0658	15,98	17,00	1,0681	17,01	18,17	1,0724	18,02	19,32
1,0659	16,01	17,05	1,0682	17,05	18,19	1,0725	18,04	19,35
1,0660	16,03	17,06	1,0683	17,06	18,25	1,0726	18,06	19,37
1,0661	16,05	17,08	1,0684	17,08	18,25	1,0727	18,08	19,39
1,0662	16,07	17,10	1,0685	17,11	18,28	1,0728	18,11	19,45
1,0663	16,09	17,12	1,0686	17,13	18,31	1,0729	18,13	19,45
1,0664	16,12	17,16	1,0687	17,16	18,34	1,0730	18,15	19,47
1,0665	16,14	17,18	1,0688	17,18	18,36	1,0731	18,17	19,50
1,0666	16,16	17,20	1,0689	17,21	18,40	1,0732	18,20	19,55
1,0667	16,18	17,25	1,0690	17,25	18,42	1,0733	18,22	19,55
1,0668	16,21	17,26	1,0691	17,25	18,44	1,0734	18,24	19,58
1,0669	16,25	17,28	1,0692	17,28	18,48	1,0735	18,26	19,60
1,0650	16,25	17,31	1,0693	17,30	18,50	1,0736	18,29	19,64
1,0651	16,27	17,35	1,0694	17,35	18,55	1,0737	18,31	19,66
1,0652	16,30	17,36	1,0695	17,35	18,56	1,0738	18,35	19,68
1,0653	16,32	17,39	1,0696	17,38	18,59	1,0739	18,35	19,71
1,0654	16,35	17,42	1,0697	17,40	18,61	1,0740	18,38	19,74
1,0655	16,37	17,44	1,0698	17,45	18,65	1,0741	18,40	19,76
1,0656	16,40	17,48	1,0699	17,45	18,67	1,0742	18,42	19,79
1,0657	16,42	17,50	1,0700	17,48	18,70	1,0743	18,44	19,81
1,0658	16,45	17,55	1,0701	17,50	18,75	1,0744	18,47	19,84
1,0659	16,47	17,56	1,0702	17,52	18,75	1,0745	18,49	19,87
1,0660	16,50	17,59	1,0703	17,54	18,77	1,0746	18,51	19,89
1,0661	16,52	17,61	1,0704	17,57	18,81	1,0747	18,53	19,91
1,0662	16,54	17,65	1,0705	17,59	18,85	1,0748	18,55	19,94
1,0663	16,57	17,67	1,0706	17,61	18,85	1,0749	18,57	19,96
1,0664	16,59	17,69	1,0707	17,65	18,88	1,0750	18,59	19,98
1,0665	16,62	17,75	1,0708	17,66	18,91	1,0751	18,62	20,02
1,0666	16,64	17,75	1,0709	17,68	18,95	1,0752	18,64	20,04
1,0667	16,67	17,78	1,0710	17,70	18,96	1,0753	18,66	20,07
1,0668	16,69	17,80	1,0711	17,72	18,98	1,0754	18,68	20,09
1,0669	16,72	17,84	1,0712	17,75	19,04	1,0755	18,70	20,11
1,0670	16,74	17,86	1,0713	17,77	19,04	1,0756	18,72	20,14
1,0671	16,76	17,88	1,0714	17,79	19,06	1,0757	18,74	20,16
1,0672	16,79	17,92	1,0715	17,81	19,08	1,0758	18,76	20,18

POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans		POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans		POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés	POIDS DE L'EXTRAIT contenu dans	
	100 gr.	100 C. C.		100 gr.	100 C. C.		100 gr.	100 C. C.
1,0750	18,78	20,21	1,0785	19,29	20,80	1,0807	19,84	21,43
1,0760	18,81	20,24	1,0784	19,31	20,82	1,0808	19,86	21,46
1,0761	18,85	20,26	1,0785	19,33	20,85	1,8009	19,88	21,49
1,0762	18,85	20,29	1,0786	19,50	20,88	1,0810	19,91	21,52
1,0763	18,87	20,31	1,0787	19,58	20,90	1,0811	19,93	21,55
1,0764	18,89	20,33	1,0788	19,40	20,93	1,0812	19,96	21,58
1,0765	18,91	20,36	1,0789	19,42	20,95	1,0813	19,98	21,60
1,0766	18,93	20,38	1,0790	19,44	20,98	1,0814	20,00	21,63
1,0767	18,95	20,40	1,0791	19,46	21,00	1,0815	20,03	21,66
1,0768	18,97	20,43	1,0792	19,49	21,03	1,0816	20,05	21,69
1,0769	19,00	20,46	1,0793	19,51	21,05	1,0817	20,07	21,71
1,0770	19,02	20,48	1,0794	19,53	21,08	1,0818	20,10	21,74
1,0771	19,04	20,51	1,0795	19,56	21,11	1,0819	20,12	21,77
1,0772	19,06	20,53	1,0796	19,58	21,14	1,0820	20,14	21,79
1,0773	19,08	20,55	1,0797	19,60	21,16	1,0821	20,17	21,83
1,0774	19,10	20,58	1,0798	19,63	21,20	1,0822	20,19	21,85
1,0775	19,12	20,60	1,0799	19,65	21,22	1,0823	20,21	21,87
1,0776	19,14	20,63	1,0800	19,67	21,24	1,0824	20,24	21,91
1,0777	19,17	20,66	1,0801	19,70	21,28	1,0825	20,26	21,93
1,0778	19,19	20,68	1,0802	19,72	21,30	1,0826	20,28	21,96
1,0779	19,21	20,71	1,0803	19,74	21,33	1,0827	20,31	21,99
1,0780	19,23	20,73	1,0804	19,77	21,36	1,0828	20,33	22,01
1,0781	19,25	20,75	1,0805	19,79	21,38			
1,0782	19,27	20,78	1,0806	19,81	21,41			

CHAPITRE XV

VIN¹

Matière première : moût de raisin. — Dans la *matière première*, le *moût de raisin*, on détermine la teneur en *sucres* (*glucose*) et l'*acidité* totale, et quelquefois l'*extrait sec*, qui fait connaître le poids des substances solides autres que le sucre.

Dosage du sucre. — Le dosage du sucre offre une grande importance, parce que cet élément est celui qui influe le plus directement sur la valeur du produit, du vin, dont la richesse alcoolique dépend de la proportion du sucre existant primitivement dans le moût. La connaissance de la richesse saccharine, permet en outre d'ajouter au moût, lorsqu'il est pauvre en sucre, la quantité de sucre nécessaire pour obtenir un vin avec une teneur en alcool suffisante pour en assurer la conservation et lui donner plus de valeur.

Le sucre peut être dosé par la méthode aréométrique ou, plus exactement, par la méthode chimique.

a. Méthode aréométrique. — Suivant *Chaptal*, le moût de raisin doit, pour fournir un vin de bonne qualité, marquer au moins 10° à l'*aréomètre de Baumé* ou au *gleuco-œnomètre de Cadet de Vaux*, et il conseille d'ajouter du sucre à la vendange, jusqu'à ce que le moût pèse 10° B. Par suite d'une coïncidence toute fortuite, les degrés de l'aréomètre de *Baumé* représentent approximativement la proportion d'alcool qu'aura le vin après la fermentation, de sorte qu'un moût, marquant par exemple 11°,5 B., contiendra, quand le vin sera fait, 11,5 pour 100 d'alcool ; c'est pour cela que ces instruments ont toujours été employés depuis *Chaptal* pour l'essai du moût de raisin, mais il ne peuvent jamais donner que des résultats incertains relativement à la quantité réelle du sucre contenu dans le moût ; en outre, ils se prêtent mal à la détermination exacte du poids du sucre nécessaire pour amener un moût donné à la densité normale de 10°.

Le *gleuco-œnomètre de Cadet de Vaux* est un aréomètre lesté de telle façon qu'il s'enfonce dans l'eau pure jusqu'au milieu de sa tige, où est tracée une

¹ Ce chapitre n'existe pas dans l'édition allemande; nous nous sommes surtout servi pour sa rédaction des ouvrages de C. LADREY, *Traité de viticulture et d'œnologie*, 2 vol., 1873-1880. *L'art de faire le vin*, 4^e édition, 1881, de L. PASTEUR, *Études sur le vin*, 2^e édition, 1873, de P. BOLLEY, *Manuel d'essais*, 2^e édit. française, de ARM. GAUTIER, *La sophistication des vins*, 1877, de J. SALLERON, *Notice sur les instruments de précision appliqués à l'œnologie*, 1882, et de Ch. GIRARD, *Documents sur les falsifications des substances alimentaires et les travaux du laboratoire municipal*, Paris, 1882. D^r L. G.

division marquée zéro. L'instrument porte au-dessous du zéro les degrés de l'aréomètre de *Baumé*, au-dessus ceux du pèse-esprit de *Cartier*. La première échelle indique de combien la densité du moût non fermenté surpasse celle de l'eau ; la seconde donne les changements de densité dus à la production de l'alcool par la fermentation. (En face de la division zéro, se trouve écrit le mot *décuvage* ; voy. plus loin, Fabrication.)

Dans le but d'améliorer l'instrument de *Cadet de Vaux*, *Guyot* a construit, sous le nom de *glucomètre*, un aréomètre portant trois échelles différentes ; l'une est celle de *Baumé*, la seconde représente le nombre de grammes de sucre contenu dans un litre de moût, enfin la troisième fait connaître quelle sera la richesse alcoolique du vin après la fermentation. Le glucomètre de *Guyot* présente les mêmes inconvénients que l'aréomètre de *Baumé* et le gluco-œnomètre.

Au lieu de ces instruments, il vaut mieux se servir du *mustimètre*. C'est un aréomètre analogue à celui de *Cadet de Vaux*, mais sur lequel l'échelle arbitraire de *Baumé* est remplacée par l'échelle densimétrique de *Gay-Lussac*. La division placée au milieu de l'échelle et marquée 1000 représente la densité de l'eau distillée ; les divisions au-dessus correspondent aux densités inférieures, et celles au-dessous les densités supérieures, c'est-à-dire le poids en grammes d'un litre du liquide soumis à l'essai. La division 1000 correspond au zéro du gluco-œnomètre.

Pour essayer un moût, on écrase quelques grappes de raisin au-dessus d'une capsule, on filtre le jus à travers un linge, en le recevant dans une éprouvette, puis on y plonge le mustimètre et l'on note l'indication de cet instrument ; mais comme le mustimètre est gradué à la température de 15°, il est nécessaire de déterminer en même temps la température du moût essayé, afin de corriger le degré densimétrique observé par addition ou soustraction, suivant que la température est au-dessus ou au-dessous de 15°. Le tableau suivant permet d'effectuer cette correction pour les températures comprises entre 10 et 20° :

TEMPÉRATURES	CORRECTIONS	TEMPÉRATURES	CORRECTIONS	TEMPÉRATURES	CORRECTIONS
10°	— 0,6	14°	— 0,2	18°	+ 0,5
11	— 0,5	15	0,0	19	+ 0,7
12	— 0,4	16	+ 0,1	20	+ 0,9
15	— 0,3	17	+ 0,3		

La densité du moût, une fois déterminée comme il vient d'être dit, on cherche dans la table suivante, dressée par *J. Salleron*, quel est le poids du sucre (par litre) correspondant à cette densité ; cette table fait en outre connaître quelle sera la richesse alcoolique du vin après la fermentation et le poids du sucre cristallisé pur qu'il faut ajouter à un litre du moût pour que le vin contienne, après sa fermentation, 10 pour 100 d'alcool.

Si, par exemple, la correction relative à la température ayant été effectuée, la densité du moût est trouvée égale à 1065, il en résulte, d'après la table, que ce

DENSITÉS OU DEGRÉS du mustimètre	GRAMMES DE SUCRE par litre de moût	RICHESSE ALCOOLIQUE centésimale du vin fait	GRAMMES DE SUCRE CRISTALLISÉ PÜR à ajouter à 1 litre de moût pour obtenir du vin à 10 p. 100 d'alcool	DENSITÉS OU DEGRÉS du mustimètre	GRAMMES DE SUCRE par litre de moût	RICHESSE ALCOOLIQUE centésimale du vin fait
1050	103	6,0	68	1101	259	14,0
1051	106	6,2	65	1102	242	14,2
1052	108	6,3	63	1105	244	14,3
1053	111	6,5	59	1104	247	14,5
1054	114	6,7	56	1105	250	14,7
1055	116	6,8	54	1106	252	14,8
1056	119	7,0	51	1107	255	15,0
1057	122	7,2	48	1108	258	15,2
1058	124	7,3	46	1109	260	15,3
1059	127	7,5	42	1110	263	15,5
1060	130	7,6	41	1111	266	15,6
1061	132	7,8	37	1112	268	15,8
1062	135	7,9	36	1113	271	15,9
1063	138	8,1	32	1114	274	16,1
1064	140	8,2	31	1115	276	16,2
1065	143	8,4	27	1116	279	16,4
1066	146	8,6	24	1117	282	16,6
1067	148	8,7	22	1118	284	16,7
1068	151	8,9	19	1119	287	16,9
1069	154	9,0	17	1120	290	17,0
1070	156	9,2	15	1121	292	17,2
1071	159	9,3	12	1122	295	17,3
1072	162	9,5	8	1123	298	17,5
1075	164	9,6	7	1124	300	17,6
1074	167	9,8	5	1125	303	17,8
1075	170	10,0		1126	306	18,0
1076	172	10,1		1127	308	18,1
1077	175	10,3		1128	311	18,3
1078	178	10,5		1129	314	18,5
1079	180	10,6		1130	316	18,6
1080	183	10,8		1131	319	18,8
1081	186	10,9		1132	322	18,9
1082	188	11,0		1133	324	19,0
1083	191	11,2		1134	327	19,2
1084	194	11,4		1135	330	19,4
1085	196	11,5		1136	332	19,5
1086	199	11,7		1137	335	19,7
1087	202	11,9		1138	338	19,9
1088	204	12,0		1139	340	20,0
1089	207	12,2		1140	343	20,2
1090	210	12,3		1141	346	20,3
1091	212	12,5		1142	348	20,5
1092	215	12,6		1143	351	20,6
1093	218	12,8		1144	354	20,8
1094	220	12,9		1145	356	20,9
1095	223	13,1		1146	359	21,1
1096	226	13,3		1147	362	21,3
1097	228	13,4		1148	364	21,4
1098	231	13,6		1149	367	21,6
1099	234	13,8		1150	370	21,7
1100	236	13,9				

moût contient 143 gr. de sucre de raisin par litre, que le vin fait renfermera 8,4 pour 100 d'alcool et qu'il faudra, si l'on veut obtenir avec un pareil moût un vin d'une richesse alcoolique de 10 pour 100, y ajouter par litre 27 gr. de sucre cristallisé pur.

A l'aide de la même table, on peut aussi déterminer rapidement la quantité de sucre qu'il faut employer pour la préparation du *vin de deuxième jet* (*vin pétio-tisé, vin d'eau sucrée, vin raisin sucreux de Mauméné*). Ce produit, dont la fabrication, préconisée par *Petiot*, a pris depuis quelque temps une grande extension, s'obtient, comme on le sait, en versant sur le marc de la vendange, pour la faire fermenter avec lui, un volume d'eau sucrée égal à celui du moût et renfermant la même proportion de sucre. Un marc de vendange a fourni, par exemple, 10 hectolitres de moût, dont la densité était égale à 1069; on trouve dans la seconde colonne de la table, en face la densité 1069, le chiffre 154, qui indique que le moût contenait 154 gr. de sucre par litre; il faudra par suite verser sur le marc 10 hectolitres d'eau contenant 154 gr. de sucre par litre, soit 154 kgr. pour 10 hectolitres.

La seconde colonne de cette table, donnant le poids du sucre dissous dans le moût, a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$A = \frac{(D - 1000) 1000}{1600 - 1000} \times 1.6 - 50,$$

dans laquelle A est le poids, en grammes, du sucre contenu dans un litre de moût, D la densité donnée par le mustimètre, 1600 la densité moyenne du sucre pur, 50 le poids moyen (en grammes) de la matière extractive, autre que le sucre, dissoute dans un litre de moût. Le seul terme incertain de cette formule est le chiffre 50, qui représente la somme de toutes les matières solides, autres que le sucre, que le moût contient (bitartrate de potassium, sels de calcium, tannin, etc), car la proportion de ces substances varie avec les différents cépages, la nature du sol, la maturité du raisin, etc. *J. Salleron* estime qu'en fixant ce chiffre à 50 gr. pour le moût non dépouillé de sa lie et contenant encore une foule de matières solides qui se déposeront pendant et après la fermentation, on ne s'éloigne pas trop de la vérité.

La troisième colonne a été obtenue en multipliant le poids du sucre de raisin indiqué dans la seconde colonne par 0,59 C. C., qui représente le volume d'alcool que fournit 1 gr. de sucre de raisin. Ce coefficient de 0,59 est empirique, il est le résultat de l'expérience acquise par les viticulteurs les plus compétents. Par la fermentation, 1 gr. de glucose se dédouble en 0,51 gr. d'alcool et 0,49 gr. d'acide carbonique, de sorte que 1 gr. de glucose donne $\frac{0,51 \text{ gr.}}{0,794} = 0,64 \text{ C. C.}$

d'alcool (la densité de l'alcool absolu étant 0,794). Théoriquement, 1 gr. de sucre de raisin devrait donc fournir 0,64 C. C. d'alcool, mais une partie du sucre est transformée par la fermentation en glycérine et en acide succinique, ce qui diminue la proportion de l'alcool; en outre, une certaine quantité de sucre échappe à la transformation et reste dans le vin jusqu'à ce qu'il subisse une deuxième fermentation, après laquelle le vin s'éclaircit en donnant lieu à un nouveau dépôt. Enfin, si l'on tient compte des pertes d'alcool qui se produisent par évaporation pendant la fermentation, on admettra sans peine que le chiffre de 0,59 C. C. n'est pas trop faible.

Enfin, la quatrième colonne a été calculée en multipliant la différence entre la richesse alcoolique qu'aura le vin fait et la richesse normale de 10 pour 100 par 17 gr., qui représente le poids de sucre cristallisable nécessaire pour produire 1 centilitre d'alcool. Le coefficient 17 est également fourni par l'expérience. La composition chimique du sucre conduit au chiffre théorique 14,84 gr. pour le poids du sucre équivalent à 1 centième d'alcool, mais la pratique a démontré qu'il doit être élevé à 17 gr., pour compenser les pertes subies pendant la fermentation.

Dosage du sucre par la méthode chimique. — Le dosage du sucre de raisin par la méthode aréométrique ne donne que des résultats approximatifs, bien

qu'ils soient généralement suffisants pour les besoins de la viticulture, car il importe peu que le vin fait contienne quelques centièmes d'alcool en plus ou en moins, s'il est de bonne qualité. On arrive à une exactitude bien plus grande en opérant par la méthode chimique, c'est-à-dire en dosant volumétriquement le sucre au moyen de la liqueur alcaline de cuivre de *Fehling* ou de *Viollette* (voy. p. 655 et 657).

La teneur en sucre du moût étant ordinairement assez grande, il est nécessaire d'étendre ce liquide avec de l'eau dans une proportion convenable et exactement déterminée. Dans ce but, on mesure avec une pipette 10 C. C. de moût, que l'on verse dans un ballon jaugé de 200 C. C., puis on complète ce volume en ajoutant de l'eau distillée. Le liquide sucré ainsi obtenu contient 20 fois moins de sucre que le moût lui-même; il faudra, par suite, après l'opération, multiplier par 20 le résultat trouvé pour le moût étendu.

Pour faire un essai, on remplit une burette divisée en dixièmes de centimètre cube avec la liqueur sucrée préparée comme il vient d'être dit; on verse ensuite dans un tube à essais 20 C. C. de liqueur de *Viollette*, on ajoute le même volume d'eau distillée et une ou deux pastilles de potasse caustique pour neutraliser l'acidité du moût; puis on fait bouillir le contenu du tube en le chauffant sur une lampe à alcool. Quand le liquide est en pleine ébullition, on y verse goutte à goutte la liqueur sucrée renfermée dans la burette, en ayant soin de faire bouillir après chaque addition de liqueur sucrée; on procède en un mot comme il a été dit page 711, jusqu'à disparition de la couleur bleue de la solution de cuivre.

La décoloration achevée, on lit sur la burette le nombre de centimètres cubes employés et l'on calcule de la manière suivante la teneur en glucose du moût essayé. La liqueur de *Viollette* est préparée de façon que 20 C. C. correspondent à 0,10526 gr. de glucose; si l'on a employé, par exemple, 10,5 C. C. de la liqueur sucrée ces 10,5 C. C. contiennent 0,10526 gr. de glucose et 100 C. C. de la même liqueur (= 5 C. C. de moût) en renferment $\frac{0,10526 \times 100}{10,5} = 1,002$ gr.; le moût essayé contient par suite $1,002 \times 20 = 20,04$ gr. de glucose dans 100 C. C. = 200,40 gr. par litre.

La teneur en sucre du moût ayant été ainsi déterminée, on peut facilement en déduire quelle sera la richesse alcoolique du vin après sa fermentation. Il suffit, en effet, de savoir que 1 kgr. de glucose fournit par la fermentation 0,510 kgr. ou 0,64 litres d'alcool pur. Le sucre de cannes qui est ajouté à la vendange lors du sucrage donne un peu plus d'alcool : 0,673 lit. par kilogramme. Réciproquement, 1 litre d'alcool résulte de la transformation de 1,562 kgr. de glucose ou de 1,484 kgr. de sucre de cannes; mais ces chiffres, qui sont conformes à la théorie, ne peuvent être exactement obtenus dans la pratique, parce que, d'une part, la transformation du sucre n'est jamais complète et que, d'autre part, pendant la fermentation, l'acide carbonique entraîne avec lui, par évaporation, une certaine quantité d'alcool; c'est pour cela que les vigneronns admettent qu'il faut 1,600 kgr. de sucre de cannes pour obtenir 1 litre d'alcool pur.

Dans le cas où la quantité du sucre trouvé par l'essai chimique correspond exactement à l'un des chiffres de la table donnée page 854, on trouve immédia-

tement sans calcul, à l'aide de cette table, la richesse alcoolique qu'aura le vin résultant de la fermentation du moût essayé.

Détermination de l'acidité totale du moût de raisin. — *Pasteur*¹ se sert pour cette détermination d'eau de chaux titrée à l'aide d'une solution normale d'acide sulfurique, et dont 25 à 27 C. C. saturent 10 C. C. de cet acide, correspondant à 0,06125 gr. d'acide sulfurique monohydraté (H²SO⁴), lesquels équivalent à 0,0750 gr. d'acide acétique, à 0,09575 gr. d'acide tartrique ou à 0,2550 gr. de bitartrate de potassium.

On commence par déterminer exactement le titre de l'eau de chaux. Dans ce but, on prépare une solution d'acide sulfurique pur monohydraté contenant 6,125 gr. de cet acide par litre, puis on en mesure 10 C. C. que l'on colore en rouge par quelques gouttes de teinture de tournesol, et, à l'aide d'une burette divisée par dixièmes de centimètre cube, on y fait couler goutte à goutte, en agitant, l'eau de chaux à titrer, jusqu'à ce que la couleur du liquide soit ramenée au bleu. Admettons que pour obtenir ce résultat on ait dû ajouter 20 C. C. d'eau de chaux.

Pour faire un essai, on mesure 10 C. C. du moût préalablement filtré et on les verse dans un verre à expériences, sans ajouter de tournesol, parce que le moût le plus incolore, provenant de raisins rouges ou blancs, renferme toujours des matières colorables sous l'influence de la plus minime quantité d'alcali employée en excès. On verse alors l'eau de chaux jusqu'au changement de teinte de la couleur ou jusqu'à l'apparition d'une teinte jaune verdâtre, si le liquide était primitivement incolore. Il faut verser rapidement l'eau de chaux jusqu'à la nouvelle coloration et retrancher du chiffre lu sur la burette une ou deux gouttes, qui représentent le volume d'eau de chaux nécessaire pour faire virer la matière colorante.

Au moment du changement de teinte, il ne se fait aucun dépôt ni floconneux, ni cristallin. Ce n'est qu'au bout de quelques minutes, ou mieux d'une demi-heure à une heure, que la liqueur se trouble en laissant déposer des cristaux grenus de tartrate neutre de calcium ou plus rarement de tartromalate de calcium. Si pendant l'addition même de l'eau de chaux, la liqueur se troublait par la précipitation de petits cristaux de tartrate de calcium, l'essai n'en serait pas moins exact, et souvent même la coloration du liquide ne s'en aperçoit que mieux.

Exemple. — Si l'on a employé pour la saturation de 10 C. C. d'un moût 23,5 C. C. de l'eau de chaux précédente, dont 26 C. C. = 10 C. C. d'acide sulfurique, et si l'on admet que tout l'acide du moût soit de l'acide tartrique, on obtiendra le poids par litre d'acide tartrique équivalent à l'acide neutralisé en multipliant le volume de liqueur alcaline employé par 9,575 gr. et divisant le produit par 26 C. C. (le titre de l'eau de chaux), de sorte que l'on aura :

$$\frac{9,575 \times 23,5}{26} = 8,47 \text{ gr. d'acide tartrique,}$$

c'est-à-dire qu'un litre du moût essayé contient une quantité d'acides équivalente à 8,47 gr. d'acide tartrique.

¹ *Études sur le vin*, p. 263.

Si l'on préfère connaître l'acidité totale en acide sulfurique monohydraté, il suffira, dans la formule précédente, de remplacer le chiffre 9,575 par 6,125 et l'on a alors :

$$\frac{6,125 \times 23,5}{26} = 5,53 \text{ gr. H}^2\text{SO}^5 \text{ par litre.}$$

Détermination de l'extrait sec. — Voy. *Produit* (p. 869).

L'analyse du moût pourra être formulée de la manière suivante :

Densité ou degrés du mustimètre	1068	
	Par litre.	Par kilogr.
Extrait ou résidu sec	190,80 gr.	176,66 gr.
Sucre	154,55 gr.	141,70 gr.
Extrait sec en dehors du sucre	56,25 »	53,96 »
Eau (par différence).	877,20 »	821,34 »
	<hr/>	<hr/>
	1068,00 gr.	1000,00 gr.
Acidité totale en acide sulfurique mono- hydraté	9,11 gr	8,52 gr.

Cette analyse se rapporte à des raisins de gamays récoltés à Lantenay, le 6 octobre 1880¹.

Fabrication. — Le seul essai que l'on ait à faire pendant le cours de la fabrication des vins ordinaires consiste à déterminer le moment où l'on doit procéder au *décuvage*.

Pendant la fermentation, le sucre contenu dans le moût disparaît et, parmi les substances qui se forment et restent dans le liquide, c'est l'alcool qui domine. Il résulte de là que la saveur sucrée du moût va en s'affaiblissant, pour être remplacée par une saveur dite *vineuse* et qui est due à la présence des nouvelles substances produites par la fermentation.

La disparition du sucre a aussi pour conséquence un changement dans la *densité* du moût, qui devient de plus en plus faible et tend à se rapprocher de celle de l'eau; c'est ce que l'on peut facilement constater à l'aide du gluco-œnomètre ou du mustimètre. Lorsque l'un de ces instruments, plongé dans le moût en fermentation, s'enfonce jusqu'à la division correspondant à la densité de l'eau (voy. p. 852 et 853), ou mieux lorsqu'on reconnaît que la densité ne diminue plus, on peut être sûr que le vin est bon à décuver. Au lieu du mustimètre ou du gluco-œnomètre, on peut se servir dans le même but de l'appareil imaginé par *de Vergnette-Lamotte*, lequel consiste en une sphère en cuivre étamé lestée de façon à représenter la densité de l'eau, c'est-à-dire un poids de 1000 gr. et le volume de 1 litre à 15°. *De Vergnette-Lamotte* a reconnu que le vin est dans de bonnes conditions pour le décuage (du moins en Bourgogne), lorsque la densité se trouve comprise entre 990 et 1010, moyenne 1000. La sphère devra donc flotter sur le moût jusqu'à ce que la densité soit descendue à 1000, puis elle s'enfoncera et tombera au fond du liquide, dès que la densité diminuera davantage. Le moment de sa chute est celui du décuage.

¹ LADREY, *L'art de faire le vin*, 4^e édit., p. 379.

La *cessation du dégagement de l'acide carbonique* fournit également une indication précieuse sur l'opportunité du décuvage. Au début de la fermentation, le dégagement de l'acide carbonique est très faible, il s'active ensuite de plus en plus et, après avoir atteint son maximum, il va en diminuant graduellement et enfin il cesse tout à fait. Pour suivre la marche du phénomène, on peut se servir, si la fermentation a lieu dans des cuves ouvertes, du *gazoscope* imaginé par *Gay-Lussac*. C'est une cloche en caoutchouc ou en verre que l'on suspend dans le moût à l'aide d'une corde. Cette cloche est munie supérieurement d'un ajustage, auquel est adapté un tube en caoutchouc, que l'on fait plonger dans un vase rempli d'eau et placé à côté de la cuve sur un support convenable; tant qu'il se produit de l'acide carbonique, de nombreuses bulles gazeuses viennent crever à la surface de l'eau. Afin d'empêcher les pellicules, les rafles, etc., de s'accumuler dans la cloche et de l'obstruer, il faut avoir soin de fermer l'ouverture de celle-ci à l'aide d'un grillage en osier. Lorsque la fermentation est effectuée dans des cuves fermées, on adapte dans l'orifice du dégagement de l'acide carbonique un tube en caoutchouc que l'on fait plonger dans l'eau d'un petit tonneau placé à côté de la cuve.

Bertholon juge que la fermentation est à son terme, en observant le moment où le moût, après avoir acquis tout son gonflement, par la formation de l'acide carbonique accumulé sous le chapeau et dans les cellules des grains, commence à retomber. Pour connaître ce moment, il suffit de placer une règle verticale, de bois mince, supportée par du liège, dans un tube à parois perforées plongeant dans la cuve et d'observer chaque jour ses mouvements en débouchant le tube. Des lignes tracées sur cette règle vont voir aisément la marche du niveau du liquide. Aussitôt que le sucre est entièrement détruit et que l'acide carbonique cesse de se former, la quantité de ce gaz qui reste sous le chapeau diminue promptement et le volume du vin revient à l'état primitif; la règle s'abaisse et montre la fin de la fermentation (*Maumené*).

Pendant la fermentation, la *température* du moût, après avoir monté de plusieurs degrés au-dessus de celle de l'air ambiant, descend ensuite pour revenir à ce qu'elle était primitivement. On peut donc juger aussi que la fermentation est à son terme en observant le moment où la chaleur a disparu, mais ce moment n'est pas facile à saisir. Le thermomètre placé dans la cuve montre bien un abaissement de la température, dès que la fermentation se ralentit, mais malgré ce ralentissement la transformation du sucre en alcool dure encore, et il ne serait pas temps de décuver. D'un autre côté, si l'on attend que le thermomètre indique une température semblable à celle de l'air, on commet une erreur en sens contraire, puisque la chaleur développée par la fermentation se conserve dans le vin, longtemps après que la transformation du sucre a cessé. L'équilibre de température exige plusieurs jours pour se produire, suivant la masse du vin, l'état de la surface des cuves, etc. Il faut par suite une observation attentive pour tirer du thermomètre des indications relativement à l'instant du décuvage (*Maumené*).

Enfin, on peut, pour reconnaître le terme de la formation de l'alcool, constater l'absence du sucre dans le moût, en se servant de la méthode indiquée par *Maumené*¹. On trempe dans une solution de bichlorure d'étain (1 partie pour 2 par-

¹ *Comptes rendus*, t. XXX, p. 314. et 447.

fies d'eau) un morceau de mérinos blanc; on le fait sécher au bain-marie, sur une bande du même tissu, et on le découpe en bandelettes de 8 à 10 cm. de long sur 2 ou 3 de large. Pour juger de l'absence du sucre dans le moût, on met une goutte de ce liquide sur une des bandelettes ainsi préparées et on les chauffe doucement, au-dessus d'un ou deux charbons. La goutte sèche promptement et tout à coup elle devient noire, s'il reste encore du sucre dans le moût. Cette coloration se produit avant que le mérinos commence à jaunir par l'action du feu.

En résumé, lorsque le moût aura acquis une saveur vineuse nettement tranchée, lorsque sa densité sera très voisine de celle de l'eau et lorsque la fermentation, après avoir atteint son maximum, aura cessé à peu près complètement (ce que l'on pourra constater à l'aide des moyens indiqués précédemment), le moment sera venu de s'occuper du décuvaige. Le goût du vigneron, son habitude, sa longue pratique du vin qu'il prépare, l'éclaireront sur la saveur qu'il doit attendre et sur la valeur moyenne de la densité du vin dans ces conditions; et en embrassant l'ensemble de ces trois circonstances, en tenant compte des observations faites pendant la maturation et de la nature du vin qu'il veut obtenir, il aura toutes les données nécessaires pour agir avec assez de certitude¹.

Produit : Vin. — L'essai du produit, du *vin*, peut être borné au dosage de l'alcool et de l'extrait sec et à la détermination de l'acidité totale et de la densité; si si l'on veut pousser l'investigation plus loin, on déterminera l'acide tartrique libre, le bilartrate de potassium, le tannin, le sucre, l'acide acétique (et les autres acides volatils), la glycérine, l'acide succinique, l'acide sulfurique, l'intensité et la nuance de la coloration, etc.

Densité. — La détermination de la densité peut être faite au moyen du mustimètre (p. 855) ou mieux à l'aide du picnomètre ou flacon à densité. On peut également se servir de l'œnobaromètre de *E. Houdart* (voyez p. 874), sachant que le degré 1 de cet instrument correspond à la densité 0,987 et que chaque degré en plus indique une augmentation de 0,001 dans le poids spécifique.

La densité des vins rouges de France se rapproche beaucoup de celle de l'eau; les vins blancs sont un peu plus légers. *Fauré* a trouvé pour les vins de la Gironde la densité de 0,984 pour les vins rouges et celle de 0,996 pour les vins blancs, et *Filhol*, opérant sur les vins de la Haute-Garonne, a obtenu comme densité maxima 0,998 et comme densité minima 0,991. Les vins de liqueur ont une densité un peu plus grande que celle de l'eau, à cause du sucre qu'ils renferment.

Dosage de l'alcool. — Si le vin ne contenait que de l'eau et de l'alcool, il serait très facile d'en déterminer la richesse alcoolique; il suffirait simplement d'y plonger l'alcoomètre centésimal de *Gay-Lussac*, qui fait immédiatement connaître le nombre de centièmes, en volume, d'alcool pur contenu dans les mélanges de ce liquide avec de l'eau (voy. Chap. XVI, Alcool). Mais comme le vin renferme d'autres substances que l'eau et l'alcool, l'emploi de l'alcoomètre exige la séparation préalable de ces substances au moyen d'une distillation, opération qui est ordinairement effectuée à l'aide de l'alambic imaginé par *J. Salleron*.

Alambic de J. Salleron. — Cet appareil (fig. 221 et 222) se compose des objets suivants : 1^o Une lampe à alcool A; 2^o Un ballon en verre B servant de chaudière;

¹ LADREY, *L'art de faire le vin*, 4^e édit., p. 175.

3° Un serpentin contenu dans le réfrigérant C supporté par trois pieds; le serpentin communique avec le ballon à l'aide d'un tube en caoutchouc D, par un petit tube de verre recourbé traversant un bouchon E qui s'adapte dans le col du ballon B; 4° Une éprouvette L, portant au trait *a*, qui limite le volume de liquide que l'on doit recueillir sous le serpentin; 5° Deux aréo-

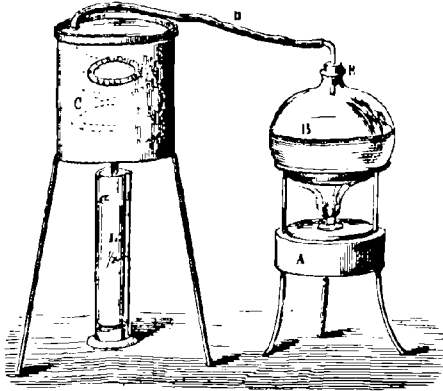


Fig. 221. Alambic de Salleron.

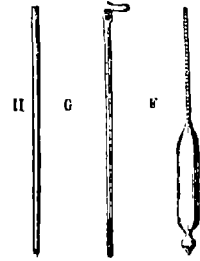


Fig. 222. Pipette, thermomètre et alcoomètre.

mètres F (fig. 222), dont l'un sert pour les vins ordinaires, l'autre pour les vins alcooliques et les liqueurs sucrées; 6° un thermomètre G et 7° une pipette en verre H.

Pour faire un essai, on verse le vin dans l'éprouvette L à peu près jusqu'au trait *a*, puis, à l'aide de la pipette, on amène exactement le niveau à ce trait et l'on vide le contenu de l'éprouvette dans le ballon A; on remplit une seconde fois l'éprouvette de la même manière et l'on verse encore le liquide dans le ballon. Comme il reste dans l'éprouvette quelques gouttes de vin, on y ajoute un peu d'eau, on rince et l'on verse de nouveau cette petite quantité de liquide dans le ballon. On ferme alors celui-ci avec le bouchon E, puis on remplit d'eau froide le réfrigérant, on place l'éprouvette L sous le serpentin et on allume la lampe. Le vin entre bientôt en ébullition; la vapeur s'engage dans le serpentin, s'y condense et tombe dans l'éprouvette. On distille jusqu'à ce que le liquide recueilli dans l'éprouvette parvienne exactement à la hauteur du trait *a*. On agite ensuite le liquide distillé, on le laisse reposer pendant quelques instants, puis on y plonge simultanément l'alcoomètre et le thermomètre. On note les indications des deux instruments et l'on détermine, à l'aide de la table suivante, la richesse réelle du produit distillé; mais comme tout l'alcool du liquide soumis à la distillation occupe maintenant un volume moitié moindre que dans le liquide lui-même, et que par suite la richesse trouvée est double de celle de l'échantillon essayé, il faut prendre, pour avoir la teneur véritable, la moitié du résultat obtenu.

Indications de l'alcoomètre.

(*)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	(*)	
10	1.4	2.4	3.4	4.3	5.3	6.5	7.5	8.5	9.5	10.6	11.7	12.7	13.8	14.9	16.0	17.0	18.1	19.2	20.2	21.3	22.4	23.4	23.5	24.6	25.8	26.9	28.0	29.1	30.1	31.1	32.1	10
11	1.3	2.4	3.4	4.4	5.4	6.4	7.4	8.4	9.4	10.5	11.6	12.6	13.6	14.7	15.8	16.8	17.9	19.0	20.0	21.0	22.1	23.2	24.3	25.4	26.5	27.7	28.7	29.7	30.7	31.7	11	
12	1.2	2.3	3.3	4.3	5.3	6.3	7.3	8.3	9.3	10.4	11.5	12.5	13.5	14.6	15.6	16.6	17.6	18.7	19.7	20.7	21.8	22.9	24.0	25.1	26.1	27.2	28.2	29.2	30.2	31.2	12	
13	1.2	2.2	3.2	4.2	5.2	6.2	7.2	8.2	9.2	10.3	11.4	12.4	13.4	14.4	15.4	16.4	17.4	18.5	19.5	20.5	21.5	22.6	23.7	24.7	25.7	26.8	27.8	28.8	29.8	30.8	13	
14	1.1	2.1	3.1	4.1	5.1	6.1	7.1	8.1	9.1	10.2	11.2	12.2	13.2	14.2	15.2	16.2	17.2	18.2	19.2	20.2	21.2	22.3	23.3	24.3	25.3	26.4	27.4	28.4	29.4	30.4	14	
15	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0	15.0	16.0	17.0	18.0	19.0	20.0	21.0	22.0	23.0	24.0	25.0	26.0	27.0	28.0	29.0	30.0	15	
16	0.9	1.9	2.9	3.9	4.9	5.9	6.9	7.9	8.9	9.9	10.9	11.9	12.9	13.9	14.9	15.9	16.9	17.8	18.7	19.7	20.7	21.7	22.7	23.7	24.7	25.7	26.6	27.6	28.6	29.6	16	
17	0.8	1.8	2.8	3.8	4.8	5.8	6.8	7.8	8.8	9.8	10.8	11.7	12.7	13.7	14.7	15.6	16.6	17.5	18.4	19.4	20.4	21.4	22.4	23.4	24.4	25.4	26.3	27.3	28.2	29.2	17	
18	0.7	1.7	2.7	3.7	4.7	5.7	6.7	7.7	8.7	9.7	10.7	11.6	12.5	13.5	14.5	15.4	16.3	17.3	18.2	19.1	20.1	21.1	22.0	23.0	24.0	25.0	25.9	26.9	27.8	28.8	18	
19	0.6	1.6	2.6	3.6	4.5	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5	10.5	11.4	12.4	13.5	14.5	15.2	16.1	17.0	17.9	18.8	19.8	20.8	21.7	22.7	23.6	24.6	25.5	26.4	27.3	28.3	19	
20	0.5	1.5	2.4	3.4	4.4	5.4	6.4	7.3	8.3	9.3	10.3	11.2	12.2	13.1	14.0	14.9	15.8	16.7	17.6	18.5	19.5	20.5	21.4	22.4	23.3	24.3	25.2	26.1	27.0	27.9	20	
21	0.4	1.4	2.3	3.3	4.3	5.2	6.2	7.1	8.1	9.1	10.1	11.0	11.9	12.8	13.7	14.6	15.5	16.4	17.3	18.2	19.1	20.1	21.1	22.1	22.9	23.9	24.8	25.6	26.6	27.5	21	
22	0.3	1.3	2.2	3.2	4.1	5.1	6.1	7.0	7.9	8.9	9.9	10.8	11.7	12.6	13.5	14.4	15.3	16.2	17.0	17.9	18.8	19.8	20.7	21.6	22.5	23.5	24.5	25.2	26.2	27.1	22	
23	0.1	1.1	2.1	3.1	4.0	4.9	5.9	6.8	7.8	8.7	9.7	10.6	11.5	12.4	13.3	14.1	15.0	15.9	16.7	17.6	18.5	19.4	20.3	21.5	22.2	23.1	24.0	24.9	25.8	26.7	23	
24	0.0	1.0	1.9	2.9	3.8	4.8	5.8	6.7	7.6	8.5	9.5	10.4	11.3	12.2	13.1	13.9	14.8	15.7	16.5	17.4	18.2	19.1	20.0	21.0	21.8	22.2	23.6	24.5	25.4	26.5	24	
25	0.0	0.8	1.7	2.7	3.6	4.6	5.6	6.5	7.4	8.3	9.3	10.2	11.1	12.0	12.8	13.6	14.5	15.4	16.2	17.1	17.9	18.8	19.7	20.6	21.5	22.4	23.2	24.2	25.1	26.0	25	
26	0.0	0.7	1.6	2.6	3.5	4.4	5.4	6.3	7.2	8.1	9.0	9.9	10.8	11.7	12.6	13.4	14.2	15.1	15.9	16.7	17.6	18.5	19.4	20.3	21.2	22.1	22.9	23.8	24.7	25.6	26	
27	0.0	0.5	1.5	2.4	3.3	4.3	5.2	6.1	7.0	7.9	8.8	9.7	10.6	11.5	12.3	13.1	13.9	14.8	15.6	16.4	17.3	18.2	19.1	20.0	20.8	21.7	22.6	23.5	24.3	25.2	27	
28	0.0	0.5	1.5	2.2	3.1	4.1	5.0	5.9	6.8	7.7	8.6	9.5	10.3	11.2	12.0	12.8	13.6	14.4	15.2	16.0	16.9	17.9	18.8	19.6	20.5	21.4	22.2	23.1	23.9	24.8	28	
29	0.0	0.1	1.1	2.0	2.9	3.9	4.8	5.7	6.6	7.5	8.4	9.2	10.1	11.0	11.7	12.5	13.5	14.1	14.9	15.7	16.6	17.5	18.4	19.3	20.2	21.0	21.8	22.7	23.6	24.4	29	
30	0.0	0.0	0.9	1.9	2.8	3.7	4.6	5.5	6.4	7.3	8.1	9.0	9.8	10.7	11.5	12.3	13.0	13.6	14.6	15.4	16.3	17.2	18.1	19.0	19.8	20.7	21.5	22.4	23.2	24.0	30	

(*) Les chiffres de cette colonne expriment les indications du thermomètre.

Pour se servir de cette table, on cherche dans la première colonne horizontale le nombre correspondant à l'indication de l'alcoomètre et dans la première colonne verticale le degré indiqué par le thermomètre. Au croisement de ces lignes, on trouve la richesse alcoolique centésimale du liquide examiné. L'alcoomètre marque, par exemple, 20 degrés et le thermomètre 19; la richesse alcoolique du produit distillé est alors 18,8 pour 100, et celle du vin soumis à l'essai $\frac{18,8}{2} = 9,4$ pour 100.

Lorsqu'on a à essayer des vins capiteux (Xérès, Madère, Porto, etc.) et des liqueurs sucrées, dont la teneur en alcool est généralement supérieure à 25 pour 100, on ne verse dans le ballon qu'une seule éprouvette du vin et l'on y ajoute un égal volume d'eau. La table donne alors immédiatement la richesse cherchée, sans qu'on ait besoin de diviser par 2 le résultat trouvé.

La figure 223 représente un autre alambic également construit par Salleron.

Cet appareil, plus grand que le précédent (les dimensions sont plus que doublées), fournit des résultats plus exacts et exige beaucoup moins de soin et d'attention; il fonctionne du reste exactement de la même manière. A est la lampe à alcool; B, la chaudière destinée à recevoir le vin à essayer; M, le support de la chaudière; E, la fermeture de celle-ci; D, le tube établissant la communication entre la chaudière et le réfrigérant C contenant le serpentin; E', fixation du tube D à l'entrée du serpentin; J, entonnoir pour renouveler l'eau du réfrigérant et plongeant jusqu'au fond de ce dernier; H, orifice du tube par lequel s'écoule l'eau échauffée; L, éprouvette pour mesurer le vin et recevoir le liquide condensé; F, alcoomètre; G, thermomètre.

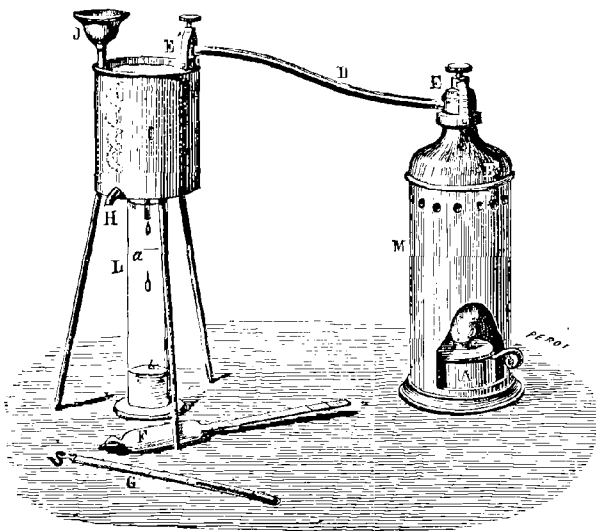


Fig. 223. Alambic de Salleron, grand modèle.

On peut également se servir, pour le dosage par distillation de l'alcool des vins, de l'appareil imaginé par D. Savalle pour l'essai des vinasses (voy. Chap. XVI, Alcool).

Parmi les autres procédés proposés pour le dosage de l'alcool dans les vins, nous devons aussi mentionner ceux qui reposent sur l'observation du point

d'ébullition (*ébullioscopes de Tabarié*¹, de *Malligand et Vidal*², *ébulliomètre de Salleron*), de la dilatation (*dilatomètre de Silbermann*³), de la tension de vapeur (*vaporimètre de Geissler*⁴), de la capillarité (*liquomètre de Musculus, Valson et Garcerie*) et de la tension superficielle (*pipette compte-gouttes de Duclaux et Salleron*) des liquides alcooliques.

Ébulliomètre de J. Salleron. — *Tabarié, Conati, Malligand et Vidal*, etc., ont déjà proposé une méthode de dosage de l'alcool basée sur la différence très sensible de température qui sépare le point d'ébullition de l'eau pure de celui de l'alcool absolu. L'eau, comme on le sait, bout à 100° et l'alcool absolu à 78°,4, sous la pression barométrique de 760 mm. Les divers mélanges d'eau et d'alcool ont par suite des points d'ébullition compris dans les températures intermé-

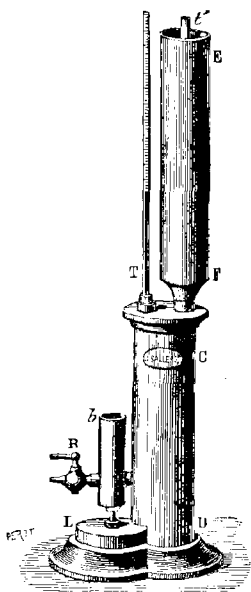


Fig. 224.
Ébulliomètre de Salleron.

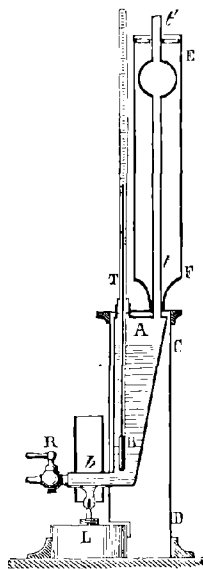


Fig. 225.
Ébulliomètre de Salleron,
section verticale.

diaires, de sorte qu'il est possible d'apprécier leur richesse spiritueuse d'après la température à laquelle chacun d'eux entre en ébullition. Il suffit pour cela d'un thermomètre convenablement disposé et gradué, plongeant dans un vase où l'on fait bouillir le liquide à essayer. Mais pour obtenir des résultats exacts, il faut annuler les erreurs résultant de la présence des substances qui se trouvent en dissolution dans le liquide alcoolique. *Salleron*⁵ a en effet démontré que la principale cause d'erreur de ce procédé est la présence des matières solides dissoutes dans le mélange, prouvant, par un grand nombre d'expériences, que les corps dis-

sous dans le vin peuvent fausser les résultats de plus de 1 pour 100, et toujours en forçant le degré alcoolique réel du liquide soumis à l'essai. C'est pour cela que *Salleron* a imaginé un *ébulliomètre* qui élimine l'action des sels dissous dans les vins sur leur température d'ébullition et qui, par suite, donne des résultats

¹ Voyez, R. WAGNER et L. GAUTIER, *Nouveau Traité de chimie industrielle*, 2^e édit. française, t. II, p. 175.

² Voyez Chap. XIV, Bière, p. 831.

³ Voyez, BOLLEV, *Manuel d'essais*, 2^e édit. française, p. 851.

⁴ *Ibid.*, p. 852.

⁵ *Étude sur la température d'ébullition des spiritueux et sur le dosage de l'alcool au moyen de l'ébullioscope*, Paris, 1876; et *Étude sur l'essai des vins au moyen de l'ébulliomètre*, Paris, 1881.

beaucoup plus précis que les ébullioscopes de *Tabarié* et de *Malligand et Vidal* (voy. p. 831), dont les indications sont toujours trop fortes (et d'autant plus que le vin est plus riche en alcool et en matière extractive), parce que dans ces appareils on ne tient pas compte des matières autres que l'eau renfermées dans le liquide spiritueux.

L'ébulliomètre de *Salleron* se compose essentiellement d'une chaudière métallique AB (fig. 224 et 225) destinée à recevoir le liquide à essayer, et enfermée dans l'enveloppe CD, qui la protège contre le rayonnement extérieur et augmente la rapidité et la régularité du chauffage. Un réfrigérant EF, vissé sur le sommet de la chaudière, condense les vapeurs alcooliques qui s'élèvent dans le tube *tt'*, en maintenant l'uniformité de la température du liquide en ébullition. Enfin, un robinet R sert à vider, après chaque opération, le liquide contenu dans l'appareil. Un thermomètre divisé sur verre par dixièmes de degré centigrade est fixé, au moyen d'un bouchon en caoutchouc, dans la tubulure T de la chaudière; son réservoir plonge au sein du liquide chauffé. Une lampe à alcool L, à flamme constante, chauffe le liquide contenu dans la chaudière par l'intermédiaire du bouilleur *b*. Un tube de verre gradué en 100 parties sert à mesurer le volume du liquide sur lequel on doit opérer; il peut aussi être employé pour effectuer le coupage des différents liquides soumis à l'analyse.

Réglage de l'appareil. — Les changements de la pression barométrique modifiant la température d'ébullition des liquides, il faut chaque jour, avant de procéder aux expériences, déterminer la température d'ébullition de l'eau. On verse dans la chaudière 25 C. C. d'eau pure, que l'on mesure au moyen du tube de verre gradué (50 divisions), on visse sur le couvercle le condenseur EF, dans lequel on ne met pas d'eau, et l'on introduit le thermomètre D dans la tubulure de la chaudière; on allume la lampe L et on la place sous le bouilleur *b*. Après quelques minutes, la colonne de mercure s'élève et s'arrête bientôt en indiquant la température d'ébullition de l'eau. Supposons que cette température soit 100°,1.

Le thermomètre de l'ébulliomètre n'indique pas directement la richesse alcoolique du liquide soumis à l'essai, mais sa température d'ébullition exprimée en degrés centigrades. Pour traduire ces degrés thermométriques en degrés alcooliques, on emploie l'échelle à coulisse représentée par la figure 226. Cette échelle porte trois graduations différentes; celle du milieu, tracée sur une règlette mobile correspond aux degrés du thermomètre, elle porte l'indication *centigrade*; celle de gauche répond aux richesses alcooliques, si le liquide essayé est un simple mélange d'eau et d'alcool, c'est pourquoi elle porte la désignation *eau et alcool*; enfin, celle de droite représente les richesses alcooliques des vins ordinaires, aussi est-elle nommée *vins ordinaires*. Ces deux échelles sont donc divisées en degrés alcooliques et chaque degré est

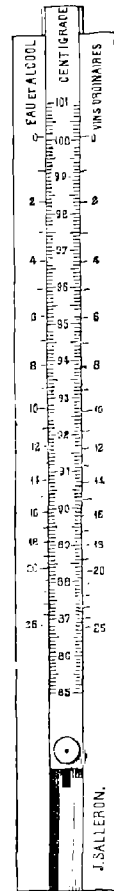


Fig. 226. Échelle ébulliométrique.

subdivisé en 10 parties ou dixièmes. Pour se servir de cette échelle, on desserre le petit écrou qui se trouve derrière et qui maintient la règle immobile, puis faisant mouvoir celle-ci, on amène la division 101,1, température que le thermomètre marquait dans l'eau bouillante, devant la division zéro des échelles fixes, enfin on serre l'écrou. L'échelle est maintenant prête aux expériences, et l'appareil est réglé sans qu'on ait besoin de renouveler ce réglage à chaque opération, les changements atmosphériques ne se produisant généralement qu'avec une certaine lenteur.

Essai des vins. — Supposons qu'on veuille essayer un vin ordinaire. Au moyen du robinet R, on vide soigneusement la chaudière de l'eau qu'elle pouvait contenir, on la rince avec une petite quantité du vin à essayer et qu'on expulse à son tour, puis on y introduit 50 C. G. du vin mesuré à l'aide du tube de verre gradué (100 divisions), on remplit d'eau froide le réfrigérant E et on introduit le thermomètre T dans sa tubulure; enfin, la lampe L est allumée et placée sous le bouilleur *b*. Après cinq minutes, la colonne de mercure du thermomètre commence à paraître, elle s'élève rapidement d'abord, ensuite plus lentement et enfin s'arrête tout à fait. On attend une ou deux minutes pour être certain de l'immobilité de la colonne, puis on lit la division qui se trouve en face le sommet de la colonne mercurielle. On éteint la lampe et l'opération est terminée.

Supposons que la lecture du thermomètre ait donné 90°,7. Pour transformer cette température en la richesse alcoolique, on se reporte à l'échelle ébulliométrique décrite plus haut, on lit sur la graduation de droite, portant l'inscription *vins ordinaires*, la division qui se trouve en face de la température 90°,7 de l'échelle centrale; on trouve 13,5, ce qui veut dire que le vin essayé contient 13,5 pour 100 d'alcool.

Essai d'un mélange ne contenant que de l'eau et de l'alcool. — Si le liquide à essayer, au lieu de contenir, comme le vin, des sels et autres matières dissoutes, n'est composé que d'eau et d'alcool, il faut chercher sur la graduation gauche de l'échelle, marquée *eau et alcool*, celle des divisions qui se trouve en regard de la température; si, reprenant l'exemple précédent, cette dernière est aussi 90°,7, la richesse alcoolique est 13°,5.

Essai des liquides très alcooliques. — Le thermomètre de l'ébulliomètre et l'échelle alcoométrique qui le complète ne permettent pas de mesurer les richesses alcooliques supérieures à 25°; si l'on voulait essayer des liquides plus spiritueux, par exemple des eaux-de-vie sirupées, il faudrait, au préalable, les couper avec de l'eau dans une proportion connue et multiplier, par le même rapport, le degré indiqué par l'ébulliomètre. La lecture de la richesse alcoolique doit alors être faite sur la graduation *eau et alcool*.

Le dosage de l'alcool à l'aide de l'ébulliomètre de *Salleron* est très rapide et d'une exactitude rigoureuse; il n'exige que six minutes et la manœuvre de l'appareil est extrêmement simple. Quand il s'agit de l'essai des vins ordinaires, aucun instrument ne peut, suivant *Salleron*, être comparé à son ébulliomètre.

Pipette compte-gouttes de Salleron et Duclaux. — Si l'on mélange de l'alcool avec de l'eau, la densité de celle-ci est diminuée, et en même temps aussi la tension superficielle; par conséquent, le mélange laissera écouler, par un petit orifice,

plus de gouttes que l'eau pure, et le nombre de gouttes s'accroitra à mesure que la proportion de l'alcool ajouté deviendra plus grande. Avec des orifices d'un même diamètre, ce nombre de gouttes est invariable pour chaque proportion du mélange alcoolique, et les différences d'un mélange à un autre sont suffisamment grandes pour que la méthode basée sur ce principe offre une grande exactitude et une grande précision.

Duclaux emploie une pipette compte-gouttes de 5 C.C., il la remplit avec le vin à essayer (préalablement filtré), il fait écouler celui-ci et d'après le nombre de gouttes, il évalue la force du vin à l'aide de tables qu'il a construites pour diverses températures. L'auteur prétend avoir dosé assez exactement l'alcool du vin à l'aide de ce moyen, qui évite la distillation. La présence dans le vin de substances d'un poids moléculaire élevé, comme l'éther acétique, l'alcool propylique, l'alcool butylique, etc., exercent cependant, bien qu'elles ne s'y trouvent qu'à l'état de traces, une influence appréciable, ce qui peut diminuer un peu la précision de la méthode.

Voici maintenant la table de Duclaux indiquant, pour diverses températures, la relation entre la teneur alcoolique d'un vin et le nombre de gouttes qu'il fournit:

ALCOOL POUR CENT	TEMPÉRATURES							
	5°	7°,5	10°	12°,5	15°	17°,5	20°	22°,5
Vin à 5 p. 100	gouttes 117,0	gouttes 117,5	gouttes 118,0	gouttes 119,0	gouttes 119,5	gouttes 120,5	gouttes 122,0	gouttes 123,0
» 4 »	121,0	121,5	122,5	123,0	124,0	125,0	126,5	127,5
» 5 »	125,0	125,5	126,0	127,0	128,5	129,5	130,5	132,0
» 6 »	128,5	129,5	130,5	131,5	132,5	134,0	135,0	136,5
» 7 »	132,5	133,5	134,5	136,0	137,0	138,0	139,5	141,0
» 8 »	136,5	138,0	139,0	140,0	141,0	142,5	144,0	145,5
» 9 »	141,0	142,0	143,0	144,0	145,5	147,0	148,5	150,0
» 10 »	144,5	145,5	147,0	148,0	149,5	151,0	152,5	154,0
» 11 »	148,5	149,5	150,5	152,0	153,5	155,0	156,5	158,0
» 12 »	151,5	153,0	154,5	156,0	155,5	159,0	160,5	162,0
» 13 »	155,5	157,0	158,5	160,0	161,5	163,0	165,0	166,0
» 14 »	159,5	161,0	162,5	164,0	165,5	167,0	168,5	170,0
» 15 »	163,0	164,5	166,0	167,5	169,0	170,5	172,0	174,0

Salleron a modifié le procédé afin d'obtenir, pense-t-il, des résultats plus exacts: il pèse un nombre déterminé de gouttes et du poids il déduit la quantité d'alcool. Dans les mélanges d'alcool et d'eau le poids des gouttes diminue avec l'augmentation de l'alcool et de telle sorte que les différences changent pour chaque degré. Dans les mélanges où l'eau prédomine ces différences sont très considérables, comme on peut le voir par la table suivante dressée par Salleron:

Richesse alcoolique centésimale.	Poids de 20 gouttes.	Différences.
0	1,000 gr.	0,000
2	0,940 »	0,060
3	0,895 »	0,045
4	0,826 »	0,037
5	0,797 »	0,052
14	0,640 »	0,000
15	0,650 »	0,010
16	0,617 »	0,015

D'après cette table, la *détermination de l'alcool dans des liquides pauvres* par la méthode indiquée devrait conduire à des résultats tout à fait exacts. Et pour les vins spécialement, qui appartiennent à la classe de ces liquides, la méthode conserve presque toute sa valeur, si l'on tient compte des faits constatés par le même auteur ; il a trouvé que :

1 goutte d'eau distillée à + 15° pèse	50 milligr.
1 — sucré à 10 pour 100 et à 15° pèse.	50 —
1 — — 20 pour 100 —	50 —
1 — — 40 pour 100 —	50 —

et que par suite le sucre dissous dans l'eau ne change pas le poids des gouttes. Il a, en outre, constaté que de l'alcool à 86° donne des gouttes de même poids (16 mgr.) que toutes les teintures préparées avec de l'alcool de même force. L'éther à 10° donne aussi des gouttes de même poids que toutes les teintures préparées avec ce liquide.

Il résulte de là qu'un grand nombre de substances dissoutes dans l'eau *n'exercent pas d'influence* sur le poids des gouttes. Le vin ne doit pas être regardé comme un simple mélange d'alcool et d'eau, les substances qui s'y trouvent en dissolution modifient également sa densité, et c'est pour cela que l'alcool ne peut pas être déterminé directement par l'aréomètre, tandis que cette circonstance n'est pas un obstacle pour l'évaluation de l'alcool par la méthode dont il vient d'être question. *Salleron* a trouvé dans ses recherches que, pour les vins ordinaires, les inexactitudes ne sont réellement que peu importantes, bien que les déterminations ne soient qu'approximatives à cause de la présence dans le vin de certains éléments compliqués, dont il a déjà été question précédemment.

Liquomètre de Musculus, Valson et Garcerie. — L'ascension des liquides dans les tubes capillaires se manifeste, comme on sait, de façons très inégales avec les divers liquides. *Artur* a constaté, par exemple, que dans un même tube capillaire, la colonne d'eau pure est beaucoup plus haute que celle d'alcool également pur et qu'entre ces deux points extrêmes, les mélanges d'eau et d'alcool atteignent des hauteurs de plus en plus grandes à mesure que la proportion d'eau est plus considérable ; ce physicien avait même construit un alcoomètre basé sur ce principe. *Musculus, Valson et Garcerie* ont construit à leur tour un instrument semblable, qui séduit d'abord par son extrême simplicité. On verse dans un verre le liquide à essayer ; on pose sur ce verre une petite planchette P (fig. 227), que traverse à frottement un tube capillaire gradué T. On affleure l'extrémité effilée de ce tube sur la surface du liquide ; on aspire le liquide par

le sommet du tube, puis on le laisse redescendre, et la division où il s'arrête indique le degré alcoolique cherché. Cet instrument donne entre des mains un peu exercées et très rapidement des résultats assez exacts, mais il exige des précautions assez minutieuses : Il faut plonger préalablement le tube pendant deux ou trois minutes dans de l'eau à 15°, il ne faut pas souffler dedans, il faut éviter d'y introduire de la salive, des matières grasses, etc., et si la colonne capillaire venait à être divisée par des bulles d'air on serait obligé de recommencer l'opération.

Nous devons cependant faire remarquer que, d'après les recherches récentes de Salleron, les indications du liquomètre seraient faussées par la matière extractive du vin, qui exagérerait la proportion de l'alcool, et que par conséquent cet instrument ne donnerait des résultats exacts que pour les mélanges d'eau et d'alcool purs.

Détermination de l'extrait sec. — On nomme *extrait sec* du vin le résidu laissé par ce liquide après expulsion de l'eau et de l'alcool, ainsi que des autres principes volatils au-dessous de 100°. Les deux tiers de ce résidu fixe sont formés de glycérine, d'acide succinique, de tannin, de bitartrate de potassium et de quelques autres sels minéraux, l'autre tiers renferme des matières colorantes, des principes albuminoïdes et des substances entièrement inconnues.

Le poids de l'*extrait sec* varie avec le cépage, le terrain où le vin a été récolté, l'année de la récolte, l'âge de la vigne, celui du vin, son mode de fermentation et de conservation. Suivant A. Gautier, les vins rouges français de table de 8 mois à 2 ans 1/2 non plâtrés donnent par litre de 13,5 à 25 gr. d'extrait desséché à 100° ou 17 à 32,5 gr. d'extrait desséché dans le vide à basse température (voyez plus loin); mais on peut admettre que les vins généralement consommés à Paris, lesquels sont coupés de 1/5 de vins du Mâconnais, du Cher, de l'Orléanais, de Beaujolais, etc. et de 2/5 de vins du Midi, laissent par litre 18,5 à 19,5 gr. d'extrait séché à 100°, s'ils n'ont pas été plâtrés. Pour les vins purs du Midi la proportion de l'extrait est en moyenne de 17 à 20 gr. par litre, et les vins très jeunes fournissent généralement 1,5 à 3 gr. d'extrait de plus que les vins âgés de plus d'un an. Quand les vins ont été plâtrés avant la fermentation, le poids de l'extrait augmente de 3,5 gr. environ par litre; le collage diminue un peu (de 0,35 gr. environ) la quantité de l'extrait; dans les vins conservés en fûts, le poids de l'extrait augmente en un an d'environ 1 à 1,20 gr.; les vins vinés jusqu'à 15 degrés perdent par litre environ 1,55 gr. d'extrait; enfin, le mûtage (arrêt de la fermentation au moyen de l'acide sulfureux, de l'alcool ou de l'acide salicylique) augmente très notablement la proportion de l'extrait⁴.

D'après la définition donnée plus haut, il suffit pour déterminer l'extrait sec d'évaporer un volume mesuré du vin en le soumettant à une température ne dépassant pas 100° et de peser le résidu. Cette opération, en apparence très simple,

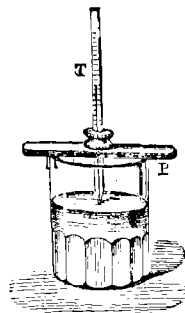


Fig. 227. Liquomètre.

⁴ Voyez R. WAGNER et L. GAUTIER, *Nouveau Traité de chimie industrielle*, 2^e édit., p. 176 et 178; E. HOUDART, *Méthode œnobarométrique pour doser le poids de l'extrait sec des vins*, 2^e édit., p. 6 et suivantes, Paris, 1882.

présente néanmoins certaines difficultés. L'eau, l'alcool et les éthers sont bien les seuls principes qui s'évaporent aux températures inférieures à 100°; mais si l'évaporation est conduite un peu rapidement, une partie d'un autre liquide beaucoup moins volatil, la glycérine, qui doit rester tout entière dans l'extrait, est entraînée mécaniquement. En outre, les sels et les matières organiques qui entrent dans la composition de ce dernier, s'ils sont exposés à une température voisine de 100°, s'altèrent au contact de l'oxygène de l'air et leur poids se modifie. Le poids de l'extrait est donc diminué par une évaporation rapide et davantage encore par un chauffage prolongé. Ce poids pourra par suite varier avec la manière dont l'opération aura été conduite, et dès lors il n'est pas étonnant qu'il se soit produit des divergences, dans les résultats obtenus avec un même vin par des expérimentateurs différents¹.

*Procédé de E. Houdart*². — On mesure exactement, à l'aide d'une pipette jaugée,

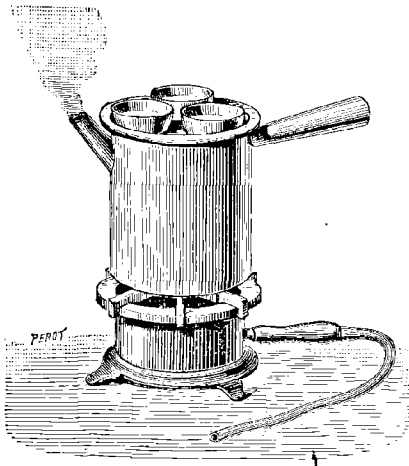


Fig. 228. Bain-marie pour l'évaporation du vin.

25 C. C. du vin à essayer et on les verse dans une capsule en platine de 6 centimètres de diamètre à fond plat et du poids de 24 gr.; on pose la capsule sur un bain-marie (fig. 228) et après l'évaporation complète de l'eau et de l'alcool, le résidu, pâteux d'abord, gommeux ensuite, est chauffé pendant quatre heures encore, puis après refroidissement dans un exsiccateur au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré, la capsule est pesée de nouveau et l'augmentation de son poids, multipliée par 40, donne l'extrait contenu dans un litre du vin soumis à l'essai. — Ce procédé est employé par un grand nombre de chimistes et, en particulier, par la plupart des experts près les tribunaux.

*Procédé suivi au laboratoire municipal de la Ville de Paris*³. — Dans un vase à extrait en verre, à fond plat et taré, ayant 55 mm. de diamètre et 15 mm. de hauteur, on verse 10 C. C. de vin et l'on évapore pendant huit heures dans une étuve chauffée à 100°; on pèse après refroidissement dans un exsiccateur en présence d'acide sulfurique et le poids trouvé, diminué de celui de la capsule et multiplié par 400, donne le poids d'extrait sec par litre de vin.

Procédé de A. Gautier et L. Magnier de la Source. — Ces chimistes effectuent l'évaporation à basse température dans le vide, en présence d'acide sulfurique et d'anhydride phosphorique. *Magnier de la Source*⁴ procède de la manière suivante :

Sous une cloche munie d'un support à trois étages, on place : 1° sur le premier

¹ Voyez à ce sujet L. MAGNIER DE LA SOURCE, *Répertoire de pharmacie*, août, 1885, p. 251.

² *Méthode anobarométrique*, p. 3.

³ CH. GIRARD, *Documents sur les falsifications des substances alimentaires*, p. 78.

⁴ *Composition et analyse du vin*, p. 58. Paris, 1881.

étage, un cristalliseur renfermant de l'acide sulfurique ordinaire; 2° sur le deuxième étage un autre vase contenant des fragments de potasse; 3° sur le troisième étage un verre de montre d'au moins 6 centimètres de diamètre, et d'une courbure assez faible pour que 5 C. C. de vin présentent une surface de 5 centimètres environ de diamètre. Le verre de montre ayant été taré vide et recouvert d'un autre verre semblable à lui et à bords rodés sur les siens, on y verse 5 C. C. de vin exactement mesurés, on met la cloche en place, puis on y fait le vide, en évitant d'atteindre le point d'ébullition du vin, afin d'éviter une perte par projection. Au bout de deux jours, on ouvre la cloche, on remplace l'acide sulfurique par de l'anhydride phosphorique et on reproduit le vide aussitôt, d'une manière aussi complète que possible. Deux jours en été, quatre en hiver, suffiront pour compléter la dessiccation. Ce temps écoulé, on couvre le verre de montre avec celui avec lequel il a été taré, on pèse de nouveau, et la différence des deux poids, multipliée par 200, fait connaître la proportion de l'extrait sec contenu dans un litre de vin essayé.

Ce procédé donne des résultats beaucoup plus exacts que les précédents, parce qu'on n'a pas à craindre l'altération des principes extractifs du vin au contact de l'oxygène de l'air et l'évaporation d'une partie de la glycérine, qui ne manquent jamais de se produire pendant la dessiccation à 100°. Le poids de l'extrait déterminé dans le vide est par suite toujours un peu plus élevé que celui obtenu par évaporation à air libre et à 100° (voy. plus haut).

Mais l'évaporation dans le vide est une opération délicate et relativement très longue, surtout lorsqu'il s'agit d'essais commerciaux; c'est pour cela qu'on a le plus souvent recours, dans les cas litigieux, à la dessiccation à l'étuve, laquelle donnera des résultats assez exacts et concordants, si l'on évapore, non pas 25 C. C. (procédé *Houdart*) ou 10 C. C. (procédé du laboratoire municipal), mais seulement 5 C. C. du vin à essayer; en outre, de cette façon on se rapproche, suivant *Magnier de la Source*¹, des chiffres qui sont obtenus dans le laboratoire municipal.

Procédé œnobarométrique. — Dans ce procédé, imaginé par *Houdart*², afin de rendre encore plus rapide la détermination de l'extrait sec des vins, le poids de ce dernier est déterminé au moyen d'un simple essai aréométrique, effectué à l'aide d'un densimètre spécial, auquel l'inventeur a donné le nom d'*œnobaromètre* (οἶνος, vin, βάρος, pesanteur et μέτρον, mesure). L'échelle de cet instrument comprend 16 degrés, divisés eux-mêmes en cinquièmes; le degré 1 correspond à la densité 0,987, le degré 16 à la densité 1,002, chiffres qui représentent les limites extrêmes des densités de nos vins de table.

Si à l'aide de l'œnobaromètre on détermine à 15° la densité d'un vin et ensuite sa richesse alcoolique au moyen de l'alambic ou de l'ébulliomètre de *Salleron*, ou de l'ébullioscope de *Malligand* et *Vidal*, le poids de l'extrait sec p d'un litre de ce vin sera donné par la formule :

$$p = 2,062 (D - D'),$$

D' étant la densité d'un mélange d'eau et d'alcool pur, ayant la même richesse

¹ *Répertoire de pharmacie*, août, 1883, p. 251.

² *Méthode œnobarométrique pour doser l'extrait sec des vins*, 2^e édit., Paris, 1882.

que celle du vin essayé, chiffre qui est donné par la table de *Gay-Lussac* (voy. chap. XVI, Alcool), D la densité du vin à 15° donnée par l'œnobaromètre, et 2,062 un coefficient calculé par *Houdart* et qui dépend de la densité des sels du vin¹.

Afin d'éviter la répétition à chaque expérience du calcul de la formule précédente, *Houdart* a dressé une table au moyen de laquelle on trouve immédiatement la valeur de *p* pour les différents degrés œnobarométriques et alcooliques des vins. Il a en outre donné une autre table indiquant les corrections à effectuer à l'indication de l'œnobaromètre, lorsque la température à laquelle l'expérience est effectuée est au-dessus ou au-dessous de 15°.

La détermination de l'extrait sec des vins devient ainsi une opération extrêmement simple et rapide; on l'effectue de la manière suivante, d'après les *Instructions* de *E. Houdart* :

1° On verse dans une éprouvette un volume de vin suffisant pour que l'œnobaromètre puisse y flotter sans toucher le fond; l'éprouvette doit être assez large pour que l'instrument ne puisse frotter le long de la paroi. Quand celui-ci s'est mis en équilibre dans le liquide, on lit ses indications; mais la coloration du vin empêchant le plus souvent de lire les divisions à travers le liquide, il est nécessaire de faire les lectures au sommet du ménisque, c'est-à-dire au point le plus haut auquel le liquide s'élève le long de la tige de l'instrument; l'œnobaromètre est d'ailleurs gradué en conséquence. On doit toujours faire plusieurs lectures et prendre la moyenne des nombres trouvés; 2° Après avoir noté l'indication de l'œnobaromètre, on plonge dans le vin un thermomètre, dont on note également l'indication quand le mercure est devenu stationnaire; 3° On détermine la richesse alcoolique du vin par l'une des méthodes décrites précédemment (page 860 et suivantes); 4° On corrige l'indication de l'œnobaromètre, de manière à la ramener à la température de 15°, qui sert de base à tous les calculs; cette correction s'effectue au moyen de la table I (p. 873); 5° On cherche ensuite dans la table II (p. 874) à quel poids d'extrait sec correspondent la densité œnobarométrique corrigée et la teneur alcoolique du vin.

L'usage de la table I est très simple: on cherche dans la première ligne verticale le degré lu sur le thermomètre et dans la première ligne horizontale la richesse alcoolique du vin; au croisement de ces lignes on trouve le chiffre qu'il faut retrancher ou ajouter à l'indication de l'œnobaromètre pour connaître le degré qu'aurait indiqué l'instrument si la température avait été de 15°.

Exemple. La lecture de l'œnobaromètre donne 7, celle du thermomètre 18, et la richesse alcoolique du vin est 12. On trouve dans la table qu'il faut ajouter 0,4 au degré œnobarométrique; par conséquent ce degré sera, à la température de 15°, $7 + 0,4 = 7,4$.

¹ Voyez à ce sujet: *E. HOUDART, Nouvelle méthode pour le dosage de l'extrait sec des vins par l'aréomètre*, p. 9 et suiv., Paris, 1877.

TABLE I pour ramener à 15° les indications de l'œnomètre (l'après E. HOCHART)

TEMPÉRATURE degrés centigrades		RICHESSE ALCOOLIQUE : DEGRÉS CENTÉSIMAUX															
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
A retrancher																	
5	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	1,2	1,3	1,5	1,7	1,8	2,0	2,2	2,3
6	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	1,2	1,2	1,4	1,6	1,7	1,8	2,0	2,1
7	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	1,1	1,2	1,1	1,3	1,4	1,6	1,7	1,8	1,8
8	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	1,1	1,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,5
9	0,7	0,8	0,7	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	1,1	1,2	1,0	1,1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,4
10	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0	1,1	1,1
11	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9
12	0,3	0,4	0,4	0,4	0,3	0,5	0,4	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
13	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5
14	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
A ajouter																	
16	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
17	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
18	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6	0,7	0,6
19	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,9	0,9
20	0,8	0,8	0,8	0,9	0,8	0,8	0,9	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	1,0	1,1	1,2	1,2
21	0,9	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4	1,5	1,4
22	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,4	1,4	1,5	1,6	1,7	1,6
23	1,3	1,4	1,4	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,7	1,9	2,0	1,9
24	1,5	1,5	1,5	1,6	1,7	1,8	1,7	1,8	1,8	1,8	1,8	1,9	1,8	1,9	2,1	2,2	2,1
25	1,8	1,8	1,9	1,9	1,9	2,0	1,9	2,0	2,0	2,0	2,1	2,1	2,1	2,2	2,4	2,5	2,5

TABLE II donnant le poids de l'extrait sec des vins (d'après E. Loubart)

Indications de l'ombra-remetteur	RICHESSE ALCOOLIQUE															Indications de l'ombra-remetteur							
	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10	10,5	11	11,5	12		12,5	13	13,5	14	14,5	15	15,5
1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,3	10,5	11,5	12,0	13,6	14,6	15,6
1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10,5	11,5	12,6	13,6	14,6	15,7	16,7
2,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11,5	12,6	13,6	14,6	15,7	16,7	17,7
2,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,4	13,6	14,6	15,7	16,7	17,7	18,7
3,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13,0	14,2	15,2	16,2	17,2	18,2	19,2
3,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13,5	14,7	15,7	16,7	17,7	18,7	19,7
4,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14,0	15,2	16,2	17,2	18,2	19,2	20,2
4,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14,5	15,7	16,7	17,7	18,7	19,7	20,7
5,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15,0	16,2	17,2	18,2	19,2	20,2	21,2
5,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15,5	16,7	17,7	18,7	19,7	20,7	21,7
6,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16,0	17,2	18,2	19,2	20,2	21,2	22,2
6,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16,5	17,7	18,7	19,7	20,7	21,7	22,7
7,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17,0	18,2	19,2	20,2	21,2	22,2	23,2
7,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17,5	18,7	19,7	20,7	21,7	22,7	23,7
8,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18,0	19,2	20,2	21,2	22,2	23,2	24,2
8,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18,5	19,7	20,7	21,7	22,7	23,7	24,7
9,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19,0	20,2	21,2	22,2	23,2	24,2	25,2
9,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19,5	20,7	21,7	22,7	23,7	24,7	25,7
10,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20,0	21,2	22,2	23,2	24,2	25,2	26,2
10,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20,5	21,7	22,7	23,7	24,7	25,7	26,7
11,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21,0	22,2	23,2	24,2	25,2	26,2	27,2
11,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21,5	22,7	23,7	24,7	25,7	26,7	27,7
12,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22,0	23,2	24,2	25,2	26,2	27,2	28,2
12,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22,5	23,7	24,7	25,7	26,7	27,7	28,7
13,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	23,0	24,2	25,2	26,2	27,2	28,2	29,2
13,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	23,5	24,7	25,7	26,7	27,7	28,7	29,7
14,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24,0	25,2	26,2	27,2	28,2	29,2	30,2
14,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24,5	25,7	26,7	27,7	28,7	29,7	30,7
15,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25,0	26,2	27,2	28,2	29,2	30,2	31,2
15,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25,5	26,7	27,7	28,7	29,7	30,7	31,7
16,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	26,0	27,2	28,2	29,2	30,2	31,2	32,2
16,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	26,5	27,7	28,7	29,7	30,7	31,7	32,7

Pour se servir de la table II, on cherche dans la première ligne horizontale le chiffre correspondant à la richesse alcoolique du vin et dans la première colonne verticale son degré œnobarométrique corrigé à 15°; puis on descend la colonne verticale en tête de laquelle se trouve le titre alcoolique et l'on suit la ligne horizontale qui commence par la densité œnobarométrique ramenée à 15°; au croisement de ces lignes on trouve le poids de l'extrait sec du vin.

Exemple. La densité œnobarométrique à 15° est 7,5 et la richesse alcoolique 14; cela correspond d'après la table à 24,9 gr. d'extrait par litre de vin.

La table II peut être remplacée par une règle à coulisse analogue à celle dont il a été question à propos de l'ébulliomètre de Salleron et au dos de laquelle est imprimée une petite table pour les corrections relatives à la température¹.

D'après les expériences effectuées par *Ch. Bardy*, la différence entre les résultats obtenus par la méthode de *E. Houdart* et ceux que fournit la dessiccation à l'étuve ne dépasse pas en moyenne 0,67 gr. par litre. Si l'on veut connaître à combien d'extrait sec obtenu dans le vide correspond le poids donné par l'œnobaromètre, il suffit, d'après *E. Houdart*, de multiplier ce dernier par le coefficient 1,222, et, inversement, en multipliant par 0,819 le poids du premier, on obtient l'extrait que donnerait l'essai œnobarométrique.

Dosage de la glycérine et de l'acide succinique. — La teneur en *glycérine* des vins naturels ne dépasse pas 8 gr. par litre (*Ch. Girard*). Parmi les méthodes proposées pour le dosage de ce corps, celle de *Pasteur*² donne les résultats les plus exacts. On décolore par le noir animal 250 C. C. de vin, puis on les évapore doucement à 60 ou 70°, jusqu'à ce que le volume soit réduit à 100 C. C., et l'on sature par quelques grammes de chaux éteinte; on termine ensuite l'évaporation dans le vide sec, et l'on traite le résidu par un mélange de 1 partie d'alcool à 92° et 1,5 parties d'éther à 62°. On filtre la liqueur, puis on l'évapore lentement et on la dessèche dans une capsule tarée et l'on pèse le résidu, qui est de la glycérine presque pure (elle ne contient pas plus de 1 à 1,5 pour 100 de matières étrangères).

Chancel procède de la manière suivante : A 100 C. C. de vin on ajoute un peu de chaux vive délitée, un peu plus que pour la saturation; on évapore au bain-marie, puis on reprend le résidu par 10 lavages successifs de 5 C. C. chacun d'un mélange de 1 partie d'alcool à 85° et de 2 parties d'éther. On évapore le tout dans la fiole même, puis on verse le contenu en lavant avec de l'eau dans une capsule tarée et on évapore au-dessous de 100° jusqu'à poids constant. L'augmentation de poids de la capsule, multipliée par 1,07, donne le poids de la glycérine.

Dans ce procédé, de même que dans la modification que lui a fait subir *Carles*³ et dans la méthode de *Macagno* (voy. Acide succinique), il se produit toujours des pertes notables de glycérine, par suite de l'exposition des résidus à une température voisine de 100°, tandis qu'il n'en est pas ainsi dans le procédé décrit par *Pasteur*, qui achève toutes les évaporations dans le vide sec. Cepen-

¹ Voyez *E. HOUDART, Méthode œnobarométrique, etc.*, 2^e édit., p. 15.

² *Annales de chimie et de physique* (3), t. LVIII, p. 554 et 422.

³ *Étude chimique et hygiénique des vins*, p. 56.

dant *Raynaud*¹ a constaté que ce dernier procédé (ainsi que ceux de *Chancel*, de *Carles* et de *Macagno*) donne des résultats inexacts, lorsqu'on a affaire à des vins fortement plâtrés. On se servira dans ce cas du procédé suivant, indiqué par *Raynaud* :

On évapore le vin au cinquième de son volume, puis on y ajoute de l'acide hydrofluosilicique et de l'alcool; tous les sels alcalins sont ainsi précipités à l'état de fluosilicates. On filtre, on ajoute au liquide filtré un léger excès d'hydroxyde de baryum et on évapore dans le vide avec une quantité suffisante de sable quartzéux pour bien diviser la masse extractive. On épuise celle-ci par un mélange d'alcool et d'éther absolument purs, on évapore lentement la solution et l'on abandonne le résidu dans le vide sec pendant vingt-quatre heures en présence d'anhydride phosphorique. Le résidu ainsi obtenu est de la glycérine presque pure. On arrive plus rapidement au but en neutralisant d'abord le vin par une solution alcaline et en évaporant ensuite le tout dans le vide sec à la température ordinaire. On pèse ensuite l'extrait neutre, puis on le chauffe à 180° dans le vide sec et on le pèse de nouveau; la perte de poids représente la glycérine.

Pour doser l'acide succinique, on évapore très lentement au bain-marie à consistance d'extrait un volume mesuré du vin et on épuise le résidu avec de l'alcool éthéré. On filtre les liqueurs éthéro-alcooliques réunies, puis on les évapore d'abord au bain-marie et ensuite dans le vide. On ajoute de l'eau de chaux au résidu et l'on reprend par un mélange d'alcool et d'éther. Il reste du succinate de calcium, que l'on purifie en le faisant digérer pendant vingt-quatre heures avec de l'alcool à 80°, puis on le recueille sur un filtre taré et on le pèse.

*Macagno*² dose la glycérine et l'acide succinique de la manière suivante : On fait digérer un litre de vin avec de l'hydroxyde de plomb récemment précipité et on évapore le tout au bain-marie. On reprend ensuite le résidu par l'alcool absolu, puis on traite la solution alcoolique par un courant d'acide carbonique, afin d'éliminer le plomb qu'elle renferme encore. Après l'évaporation du liquide filtré, il reste de la glycérine presque pure, que l'on pèse. — Les sels de plomb épuisés par l'alcool sont traités à l'ébullition par une solution aqueuse au dixième d'azotate d'ammonium, qui dissout le succinate de calcium. Dans la liqueur filtrée on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, afin de précipiter le plomb, on fait bouillir, on sature par l'ammoniaque et on ajoute du perchlorure de fer. On obtient ainsi un précipité de succinate de fer, qu'on recueille sur un filtre, qu'on lave et qu'on calcine, et avec le poids de l'oxyde de fer obtenu on calcule celui de l'acide succinique.

Le dosage de la glycérine (et de l'acide succinique) est surtout important lorsqu'il s'agit de déterminer si un vin a été additionné d'eau (voy. Falsifications du vin); il résulte, en effet, des expériences de *Pasteur* qu'il existe un rapport à peu près invariable entre les proportions de la glycérine (et de l'acide succinique) et de l'alcool contenus dans le vin, et que la quantité de la glycérine est d'autant plus grande que la richesse alcoolique est plus élevée. Voici, suivant

¹ *Comptes rendus*, t. XC, p. 1079.

² *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIV, p. 288.

Pasteur, les quantités de glycérine et d'acide succinique que l'on devrait trouver dans un litre de vin, d'après les proportions d'alcool :

Alcool p. 100.	Glycérine.	Acide succinique.
11	4,980 gr.	0,924 gr.
12	5,450 »	1,086 »
15	5,882 »	1,176 »
14	6,425 »	1,250 »

Dosage du sucre. — Le sucre interverti contenu dans les vins, dont la fermentation est demeurée incomplète, peut être dosé soit par fermentation, soit à l'aide de la liqueur de *Fehling*.

Dosage par fermentation. — On évapore rapidement jusqu'à réduction au quart environ de son volume primitif une quantité de vin exactement mesurée, on traite le résidu par l'acétate neutre de plomb, on filtre, on précipite l'excès de plomb à l'aide de quelques gouttes d'acide sulfurique, puis on neutralise en partie l'acide en excès. On filtre de nouveau et l'on verse le liquide filtré dans un ballon, que l'on ferme, après y avoir ajouté un peu de levûre de bière lavée et délayée dans un peu d'eau, à l'aide d'un bouchon traversé par deux tubes, dont l'un est droit et plonge dans le liquide et dont l'autre, recourbé à angle droit, ne dépasse que très peu la surface inférieure du bouchon et porte un tube contenant du chlorure de calcium (fig. 229). On pèse ensuite exactement le ballon ainsi disposé, et on laisse la fermentation s'effectuer à la température de 50° environ, qu'il est facile d'obtenir en plaçant l'appareil dans un bain-marie. La vapeur d'eau qui se dégage en même temps que l'acide carbonique

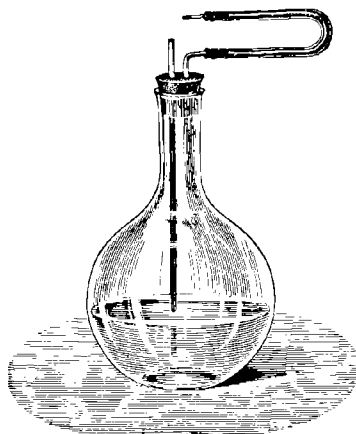


Fig. 229. Appareil pour le dosage du sucre par fermentation.

est retenue dans le tube à chlorure de calcium, et une fois la fermentation achevée on chauffe un peu le liquide afin d'expulser l'acide carbonique qu'il retient en dissolution, puis on fait passer un courant d'air sec à travers l'appareil; enfin, on pèse de nouveau ce dernier, et la différence de poids fait connaître la quantité de l'acide carbonique dégagé, à l'aide de laquelle il est facile de calculer la proportion du sucre renfermé dans le vin essayé, sachant qu'une partie d'acide carbonique correspond à 2,16 parties de sucre interverti. On peut aussi, au lieu de déterminer la quantité de l'acide carbonique résultant de la décomposition du sucre, déterminer celle de l'alcool produit en même temps; dans ce cas, le bouchon du ballon est muni d'un seul tube droit un peu long et entouré d'un tube plus gros contenant de l'eau froide, afin de condenser les vapeurs dégagées pendant la fermentation; une fois celle-ci achevée, on soumet à la distillation, dans un alambic de *Salleron*, la totalité ou seulement la moitié du liquide contenu dans le ballon (voyez page 860); 100 parties d'alcool absolu en

poids représentent 195,65 parties de sucre interverti (pour trouver le poids de l'alcool absolu, il suffit de multiplier son volume par sa densité : 0,7947).

Dosage du sucre par la liqueur de Fehling. — Voici, d'après *A. Gautier*, comment il convient de procéder : On mesure exactement 50 ou 100 C. C. de vin, puis on y ajoute goutte à goutte une solution étendue de carbonate de sodium, jusqu'à ce que, par agitation, la liqueur prenne une teinte violacée ou verdâtre. On ajoute alors 10 gr. de noir animal en poudre, on fait bouillir jusqu'à réduction de moitié, on jette sur un filtre, on lave exactement, et on réduit au quart du volume primitif. On verse ensuite ce vin décoloré et désalcoolisé dans une burette et à l'aide de celle-ci on le fait tomber goutte à goutte, jusqu'à disparition de la teinte bleue, dans un volume mesuré de liqueur de *Fehling*, étendue de 5 ou 4 vol. d'eau et maintenue à 85°; cette dernière précaution est nécessaire, pour éviter autant que possible la réduction de la liqueur cuprique par la matière gommeuse du vin. Pour le calcul du résultat de l'analyse, voyez page 659.

Détermination de l'acidité totale. — On procède pour cette détermination à peu près comme il a été dit à propos du moût (voyez p. 857); seulement il est impossible, du moins très incertain, de s'en rapporter ici à un changement de teinte, surtout lorsqu'il s'agit de vins rouges, ce changement précédant de beaucoup le moment de la neutralisation; mais cette dernière est très nettement indiquée par l'apparition d'un trouble floconneux, qui se rassemble très vite en flocons nageant au sein de la liqueur. Tant qu'on n'a pas atteint cette limite, on peut être assuré que tous les acides ne sont pas saturés¹. L'opération doit être conduite de la manière suivante :

Dans un gobelet en verre mince bien transparent, on verse 10 C. C. de vin exactement mesurés, puis on place le vase sous le récipient de la machine pneumatique, afin de chasser la presque totalité du gaz acide carbonique que le vin tient en dissolution². Cela fait, on pose le gobelet sur une feuille de papier blanc et on y verse, à l'aide d'une burette graduée, une solution de chaux titrée, comme il a été dit page 857, en ayant soin d'agiter après chaque addition et d'observer attentivement les modifications qui se produisent au sein du liquide; aussitôt que l'on voit apparaître un nuage floconneux de couleur brune, on arrête l'addition de l'eau de chaux; il ne faut plus alors que quelques gouttes de celle-ci pour que le nuage, prenant plus de consistance, se divise en flocons de couleur foncée, qui nagent au milieu du liquide. Lorsque ce terme est atteint, on lit sur la burette le volume d'eau de chaux employé. On calcule le résultat de l'analyse de la même manière que pour le moût, en exprimant l'acidité en acide sulfurique (voy. p. 857).

Si, par exemple, il a fallu pour saturer les 10 C. C. de vin, 22,8 C. C. d'eau de chaux, dont 26 C. C. = 10 C. C. H²SO⁴, le poids par litre d'acide sulfurique équivalent à l'acide neutralisé sera égal à :

$$\frac{6,125 + 22,8}{28} = 4,98 \text{ gr.},$$

¹ PASTEUR, *Études sur le vin*, 2^e édit., p. 265.

² Cette précaution est surtout utile quand on a affaire à des vins nouveaux ou à des vins montés, qui sont toujours plus ou moins chargés d'acide carbonique (*Pasteur*).

c'est-à-dire qu'un litre du vin essayé contient une quantité d'acide équivalente à 4,98 gr. d'acide sulfurique. — Le degré d'acidité des vins varie entre 1,38 et 8,41 gr. d'acide sulfurique par litre.

Dosage du bitartrate de potassium et de l'acide tartrique libre. — *Berthelot et de Fleurieu*¹ dosent le bitartrate de potassium de la manière suivante : On verse dans un petit ballon 10 C. C. du vin avec 20 C. C. d'un mélange d'alcool et d'éther à volumes égaux, on bouche le ballon, on agite et on abandonne le tout pendant 72 heures en agitant de temps en temps. Au bout de ce temps, le bitartrate de potassium se trouve en partie à l'état de précipité, en partie sous forme d'une croûte déposée sur les parois du vase, tandis que les acides libres, l'eau et les autres éléments du vin sont contenus dans le liquide qui surnage. (Mais d'après les auteurs, il entre en outre en dissolution environ 2 milligr. de bitartrate de potassium, quantité qui, suivant *Jokisch et Bolley* peut être négligée, parce que le précipité renferme toujours du bitartrate de calcium, dont la proportion représente à peu près exactement celle du bitartrate de potassium resté dans le liquide.) Maintenant on verse la dissolution sur un petit filtre sans plis, on lave le bitartrate de potassium par décantation avec de l'alcool éthéré, qu'on reverse sur le filtre, en continuant ces lavages jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus acide. Cela fait, on place le filtre sur le ballon, à la paroi duquel une partie du bitartrate de potassium est encore adhérente, on perce le filtre, on l'arrose avec un peu d'eau, puis on l'introduit dans le ballon; on chauffe, afin de dissoudre la crème de tartre, puis dans le ballon même on détermine le titre acide au moyen d'une solution de baryte titrée de façon qu'elle sature le cinquième de son volume environ d'une solution aqueuse de bitartrate de potassium préparée à froid; 100 parties de baryte correspondent à 245,88 parties de bitartrate de potassium. Au résultat obtenu il convient d'ajouter par litre de vin 0,2 gr., afin de tenir compte de la crème de tartre entraînée par les lavages.

Si le vin contient beaucoup de chaux, comme lorsqu'il a été plâtré, il faut, avant de procéder à l'essai, éliminer celle-ci, en traitant le liquide par une petite quantité d'acétate de potassium et précipitant la chaux à l'état d'oxalate.

A l'aide de ce procédé, qui donne d'excellents résultats, lorsqu'il est bien appliqué, *Berthelot et de Fleurieu* ont trouvé que certains vins contenaient une quantité de bitartrate de potassium exactement correspondante à celle qu'ils peuvent dissoudre. Mais ils ont vu que dans la plupart des vins cette quantité était plus petite ($1/2$ et moins). Dans aucun ils n'ont trouvé une quantité de crème de tartre plus grande que celle qui correspond au pouvoir dissolvant des proportions d'eau et d'alcool renfermées dans le vin. Enfin, ils ont conclu de leurs expériences qu'il n'existe aucune relation entre la quantité du bitartrate de potassium contenue dans un vin et son acidité totale.

On peut, suivant *Pasteur*², doser assez *approximativement* la crème de tartre en réduisant un litre de vin à environ 50 C. C., ou même jusqu'à formation de pellicule cristalline à la surface du liquide chaud, et laissant cristalliser pendant 24 ou 48 heures. On décante alors l'eau mère, puis on lave les cristaux à deux

¹ *Annales de chimie et de physique*, (4), t. V, p. 185.

² *Études sur le vin*, 2^e édition, p. 267.

ou trois reprises avec de l'eau saturée de bitartrate de potassium et on les dessèche dans la capsule (préalablement tarée) où l'évaporation a été effectuée ; on pèse, et la différence de poids fait connaître la proportion par litre de la crème de tartre ¹.

Lorsque le vin a été plâtré, ce procédé donne des résultats inexacts, par suite de la précipitation de tartrate de calcium avec la crème de tartre ; on opère alors comme il suit, d'après *A. Gautier* : Au bain-marie, on évapore au dixième 500 C. C. de vin et l'on abandonne le résidu pendant 48 heures dans un lieu frais, après y avoir ajouté 50 C. C. d'alcool. La crème de tartre se précipite en même temps qu'un peu de tartrate de calcium, de sulfate de calcium et de sulfate de potassium neutre. On filtre, on lave avec de l'eau alcoolisée, on dessèche, on calcine dans un moufle et dans la cendre, on dose par l'alcalimétrie le carbonate de potassium correspondant à la crème de tartre précipitée.

Pour doser l'acide tartrique libre, d'après *Berthelot* et de *Fleurieu*, on prend 50 C. C. de vin, on en sature 10 C. C. avec de la potasse, puis on les mélange avec les 40 autres C. C., et l'on agite un cinquième du liquide ainsi obtenu avec 50 C. C. d'un mélange à parties égales d'éther et d'alcool. On continue ensuite l'opération comme il a été dit à propos du dosage du bitartrate de potassium, et la quantité d'acide tartrique que l'on trouve maintenant dans la crème de tartre, en plus de celle que l'on avait obtenue sans addition de potasse, correspond à la moitié environ de l'acide tartrique libre renfermé dans le vin.

La méthode indiquée par *Bolley* ² est plus rapide, mais moins exacte : A 200 ou 300 C. C. de vin on ajoute un excès d'une solution concentrée de tartrate neutre de potassium ; en présence de ce réactif, l'acide tartrique se sépare (avec une légère perte) promptement au fond du vase sous forme de bitartrate de potassium, et il peut être rassemblé, desséché et pesé. 100 parties de bitartrate de potassium renferment 70 parties d'acide tartrique, dont une moitié, par conséquent 35 parties, provient du vin et l'autre du tartrate neutre ajouté.

Berthelot et de *Fleurieu* ont constaté que la plupart des vins ne contiennent que peu ou point d'acide tartrique libre, mais d'autres acides également à l'état de liberté. Ainsi un vin renfermait une quantité d'acide totale qui était équivalente à 7,4 gr. d'acide tartrique par litre ; le bitartrate de potassium et l'acide tartrique libre représentaient 1,6 gr., de telle sorte qu'il y en avait encore 5,8 gr. en excès. Dans cette quantité, l'acide succinique s'élevait à 1,5 gr. et l'acide acétique à quelques décigrammes, de sorte qu'il restait encore plus de la moitié représentée par d'autres acides.

Dosage de l'acide malique ³. — Indépendamment de l'acide tartrique, le vin renferme également d'autres acides analogues ⁴ parmi lesquels l'acide malique

¹ PASTEUR (*Études sur le vin*, 2^e édit., p. 269) a imaginé un autre procédé beaucoup plus exact, mais d'une application peu pratique, dans lequel le bitartrate de potassium du vin est transformé en racémate de calcium, à l'aide d'acide tartrique gauche et d'eau de chaux.

² *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^e édit. française, p. 829.

³ Voyez LADREY, *Traité de viticulture et d'œnologie*, t. II, p. 509.

⁴ Parmi les autres acides analogues à l'acide tartrique dont la présence a été signalée dans le vin, nous devons aussi mentionner l'acide citrique, qui toutefois ne se trouve guère que dans

est celui dont le dosage offre le plus d'importance. Cet acide ne se trouve, il est vrai, dans le vin naturel qu'en très petite quantité, mais il n'en est pas de même dans le vin qui a été falsifié avec du cidre, du poiré, du suc de sureau, de myrtille, de mûres, etc.

Pour doser l'acide malique, on précipite d'abord le vin par l'acétate de plomb, on recueille le précipité sur un filtre et on le lave, on le dessèche et on le reprend avec de l'eau additionnée d'un quart de son poids d'acide sulfurique; on sature ensuite l'acide sulfurique en excès avec de la craie bien pure, puis au bout d'un certain temps, on ajoute du chlorure de calcium et on abandonne le mélange pendant quelques heures. On filtre et on lave le précipité; dans le liquide filtré se trouve l'acide malique à l'état de malate de calcium. On ajoute alors à ce liquide deux volumes d'alcool; le malate de calcium ainsi précipité, est séparé par filtration, desséché et pesé.

On peut aussi procéder de la manière suivante, d'après *Berthelot* : On évapore le vin jusqu'à réduction à un dixième; on ajoute au résidu un volume égal d'alcool à 90° et on laisse reposer. L'acide tartrique se sépare, ainsi que tous les tartrates et la majeure partie des sels calcaires. On décante et on ajoute à la liqueur de l'eau de chaux en léger excès. Le malate de calcium se précipite, mêlé avec un excès de chaux. On le recueille et on le fait cristalliser dans de l'acide azotique étendu de dix parties d'eau. On obtient ainsi un bimalate de calcium, dont le poids, multiplié par 0,59, donne celui de l'acide malique.

Dosage des matières astringentes. — Le jus de raisin contient un certain nombre de principes astringents, qui semblent tous concourir à la conservation du vin, en rendant insolubles les substances albumineuses renfermées dans le moût, lesquelles subissent avec la plus grande facilité la fermentation, putride et sont, comme on le sait, la principale cause de la maladie de la graisse et des vins filants. Il résulte de là qu'un grand nombre de vins se conserveraient mieux s'ils étaient plus riches en tannin; c'est ainsi que certains vins blancs, les vins de Champagne, par exemple, ne peuvent se conserver et s'éclaircir qu'à la condition de recevoir une addition artificielle de tannin; au contraire, les vins de Bordeaux sont tellement riches en matières astringentes, que malgré l'opération de l'égrappage, pratiquée au moment de la vendange, ils présentent une saveur d'une apreté particulière et se conservent pour ainsi dire indéfiniment.

D'après les recherches de *F. Jean*, le tannin contenu dans le vin est apporté, en majeure partie, par les râstes et les pépins du raisin lors du cuvage, et les matières astringentes cédées par ces parties de la grappe se composent d'un acide analogue à l'acide tannique, c'est-à-dire capable de précipiter les matières albuminoïdes et la gélatine, et d'un autre acide, en moindre quantité, auquel il a donné le nom d'acide *œnogallique*, parce qu'il est analogue à l'acide gallique et qu'il ne précipite ni les matières albuminoïdes, ni la gélatine. Le moût renfermant une grande quantité de matières albuminoïdes, *F. Jean* a été conduit à supposer que dans la plupart des cas le moût ne pouvait contenir de tannin libre ou *œnotannin* capable de précipiter l'albumine végétale et la gélatine, mais de l'acide œnogallique.

Le dosage des matières astringentes des vins peut être effectué à l'aide des méthodes suivantes :

Les vins falsifiés avec les myrtilles, les mûres, les cerises, les framboises, etc. L'acide citrique paraît exister en assez grande quantité dans le jus des raisins non mûrs, mais il disparaîtrait avec la maturité et on en retrouverait à peine des traces dans les raisins complètement mûrs.

*Méthode de Grassi*¹. — A un volume de vin exactement mesuré on ajoute une quantité modérée d'alcool, on verse ensuite une solution de baryte caustique en excès, puis un peu d'azotate ou de chlorure d'ammonium; on chauffe un peu le mélange pendant quelques minutes, on laisse refroidir, on filtre et on lave le précipité de tannate de baryum, d'abord avec de l'alcool concentré, ensuite avec de l'eau froide. On le traite enfin par l'acide sulfurique étendu et bouillant, qui met le tannin en liberté. Il ne reste plus maintenant qu'à doser celui-ci dans la liqueur au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium (voy. p. 885 et Chap. XVIII, Méthode de Löwenthal-Neubauer).

Méthode de Carpane-Barbieri. — Dans cette méthode, le tannin est précipité sous forme de tannate de zinc, celui-ci est dissous dans l'acide sulfurique étendu et la solution est titrée par le caméléon (voy. Chap. XVIII).

Méthode de A. Girard. — Müntz et Ramspacher ont indiqué un procédé de dosage de l'acide tannique dans les matières tannantes, qui est basé sur l'absorption du tannin par la peau épilée (voy. Chap. XVIII). La méthode décrite récemment par A. Girard² repose sur le même principe, seulement à la peau, dont l'emploi présente quelques difficultés lorsqu'il s'agit du vin, ce chimiste substitue les boyaux de mouton dont sont faites les cordes harmoniques. Après avoir été lavés, grattés et soumis à l'action des alcalis, du permanganate de potassium et de l'acide sulfureux, ces boyaux sont tordus et transformés en cordes, puis encore blanchis à l'acide sulfureux. Il faut prendre les cordes immédiatement après cette dernière opération, avant qu'on les ait polies en y incorporant de l'huile; celles qui donnent les meilleurs résultats sont les cordes blanches, connues sous le nom de *ré de violon*; faciles à manier, d'une pureté remarquable, les cordes de cette sorte absorbent avec facilité, en se colorant fortement, les divers principes astringents que contient le vin, tandis que dans le liquide décoloré, privé d'œnotannin, restent inaltérés les autres éléments.

Voici maintenant quelle est la marche à suivre pour le dosage simultané de la matière colorante et de l'œnotannin : On opère sur 100 C. C. de vin, qu'on étend avec de l'eau, si celui-ci est très chargé. On réunit quatre ou cinq cordes et du faisceau on détache environ 1 gr. de matière pour y doser l'eau. D'autre part, on pèse de ces mêmes cordes 3 à 5 gr., suivant que le vin est plus ou moins chargé, et l'on fait tremper la quantité pesée dans l'eau pendant quatre à cinq heures; dans ce liquide, les cordes se gonflent et deviennent faciles à détordre à la main; ainsi détordues, on les immerge dans le vin à essayer; au bout de vingt-quatre à quarante-huit heures au plus, tout le liquide est complètement décoloré, et l'addition du perchlorure de fer n'y produit plus aucune réaction. Après un lavage à l'eau distillée, on dessèche les fragments de cordes tannés et teints d'abord dans un vase plat à 55-40°, puis quand ils ont perdu toute leur propriété adhésive dans un flacon bouchant à l'émeri, où on achève leur dessiccation à une température qui ne doit pas dépasser 100-102°. En comparant leur poids avec celui des cordes qui ont été seulement desséchées, on a la proportion d'œnotannin et de matières colorantes contenue dans le vin.

¹ BOLLEY, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^e édit., française, p. 854.

² *Comptes rendus*, t. XCV, p. 185, 1882.

*Méthode de A. Gautier*¹. — La matière colorante rouge des vins (œnoline de Clénard) se comportant comme une substance tannique avec les réactifs employés dans la plupart des méthodes proposées pour le dosage de l'œnotannin, l'œnoline est précipitée et par suite dosée en même temps que l'œnotannin. Le procédé indiqué par A. Gautier a précisément pour but d'éviter la séparation simultanée de l'œnoline et de l'œnotannin².

A 100 ou 200 C. C. de vin on ajoute 1 à 2 gr. de carbonate de cuivre, on agite vivement, on verse sur ce mélange un égal volume d'alcool et on laisse reposer le tout pendant 12 à 20 heures; au bout de ce temps, l'œnotannin est entièrement précipité sous forme d'œnotannate de cuivre insoluble. On filtre pour séparer le précipité et on lave celui-ci à l'eau alcoolisée, tant que les liqueurs sont colorées. Cela fait, on introduit le filtre avec le précipité dans un long flacon de 100 C. C. environ, jaugé et portant un trait indiquant 50 C. C. Après avoir rempli préalablement ce flacon avec de l'oxygène (au besoin l'air suffit), on y verse, jusqu'au trait marqué 50 C. C., de l'eau contenant 10 pour 100 d'ammoniaque liquide, on bouche rapidement et on agite de temps en temps. L'œnotannate de cuivre se dissout dans l'eau ammoniacale et absorbe une quantité d'oxygène proportionnelle à son poids. Au bout de 24 heures, on ouvre le flacon sous l'eau, et l'on constate, en finissant de remplir le flacon avec une burette graduée, quelle quantité de gaz reste et par suite quelle quantité a été absorbée. En répétant la même expérience avec une solution titrée de tannin ordinaire mis en présence d'ammoniaque, il est aussi facile de calculer, en équivalent de tannin de noix galle, la quantité d'œnotannin contenu dans le vin soumis à l'essai.

*Méthode de F. Jean pour le dosage du tannin et de l'acide œnogallique*³. — On évapore au bain de sable 100 ou 50 C. C. de vin, de façon à réduire le volume à quelques centimètres cubes. On mélange l'extrait obtenu avec de la silice précipitée et sèche et l'on dessèche le tout à l'étuve vers 60 ou 70°. On pulvérise ensuite la masse, puis on l'introduit dans une petite allonge et on l'épuise avec de l'éther additionné d'un peu d'acide chlorhydrique. On évapore au bain-marie les solutions étherées et l'on dissout le résidu dans 100 C. C. d'eau distillée. Dans 10 C. C. de la solution aqueuse on titre le tannin et l'acide œnogallique avec une solution d'iode, en présence de bicarbonate de sodium, d'après la méthode indiquée par F. Jean pour le dosage du tannin dans les matières tannantes, en ayant soin de neutraliser la solution avant l'addition du bicarbonate de sodium (voyez Chap. XVIII).

On agite ensuite le reste de la solution aqueuse avec de la peau en poudre pour absorber le tannin; on laisse en contact pendant quelques heures, on passe à travers une toile et dans 10 C. C. du liquide filtré, on détermine avec la solution d'iode l'acide œnogallique resté en solution. Retranchant ce second titre, qui

¹ *La sophistication des vins*, p. 168.

² F. JEAN (*Revue des industries chimiques et agricoles*, t. V, p. 343, 1881) a décrit un procédé, qui permet de doser séparément l'œnoline et l'œnotannin dans les vins; ce procédé repose sur l'emploi de la solution d'iode dont il se sert pour le dosage du tannin et de l'acide œnogallique (voy. plus haut: *Méthode de F. Jean*), solution dont le titre est établi par rapport à un poids connu d'œnoline et de tannin à l'éther.

³ *Revue des industries chimiques et agricoles*, 1882.

correspond à l'acide œnogallique, on a par différence le volume de solution d'iode correspondant au tannin contenu dans le vin.

Le titre de la solution d'iode ayant été établi par rapport à un poids connu de tannin pur et l'acide œnogallique agissant sur la solution d'iode dans la même proportion que le tannin, il est facile de calculer la teneur du vin en tannin et en acide œnogallique.

Méthode de J. Salleron. — Cette méthode, qui est une modification du procédé de *Löwenthal* pour l'essai des matières tannantes (voy. Chap. XVIII), ne peut pas être considérée comme scientifiquement exacte, mais elle donne des résultats suffisamment précis pour les besoins de l'industrie vinicole, et elle est d'ailleurs déjà employée par un grand nombre de négociants.

On détermine le volume A de solution de permanganate de potassium qui est réduit par 10 C. C. de vin. On ajoute au même vin une dissolution de gélatine, de colle de poisson ou d'albumine, qui se combinent avec ses principes astringents; après filtration, on détermine le volume B de permanganate de potassium, qui se trouve décomposé par le même volume de vin, privé maintenant de son tannin. A-B donne le volume de caméléon détruit par le tannin ou les principes analogues qui se combinent à la gélatine. Connaissant la valeur en tannin pur de la solution de caméléon, il est alors facile d'en déduire la richesse en tannin du vin lui-même.

La même méthode permet aussi de déterminer la quantité de tannin qui doit être ajoutée à un vin donné pour précipiter tous les principes organiques, rendus solubles par le collage, qu'il renferme. On connaît déjà, d'après ce que nous venons de dire, le volume de permanganate réduit par 10 C. C. de vin pur. On renouvelle le même essai, après avoir ajouté au vin un poids déterminé de tannin pur et l'avoir filtré. La différence entre le résultat de ce second dosage et la somme des deux volumes de caméléon réduits : 1^o par 10 C. C. de vin et 2^o par le poids de tannin ajouté, donne le volume de permanganate réduit par le tannin absorbé par les matières albumineuses du vin, et par conséquent représente la quantité de tannin qu'il faut ajouter au vin pour précipiter à l'état de tannates insolubles tous les principes albuminoïdes que celui-ci renferme.

Enfin, un troisième essai, non moins important, peut faire connaître la quantité de tannin qu'il est encore nécessaire d'ajouter au même vin pour insolubiliser la colle avec laquelle on clarifie le vin, car on sait que si la colle agit mécaniquement en formant un vaste réseau qui tombe au fond du liquide et entraîne toutes les matières solides restées en suspension, il faut d'abord que la colle ait été rendue insoluble par le tannin, autrement elle resterait en dissolution dans le vin, et apporterait elle-même de nouveaux éléments de décomposition. Il est donc nécessaire, avant de coller le vin, de s'assurer s'il contient une quantité de tannin suffisante pour précipiter la colle; c'est ce que l'on peut faire de la manière suivante : On prend un volume déterminé de la colle dissoute telle qu'elle doit être versée dans le vin; on y ajoute un volume également déterminé de liqueur type de tannin, puis on filtre. Les volumes respectifs des solutions de colle et de tannin doivent être tels que le poids de la gélatine soit à peu près égal à celui du tannin; un excès de ce dernier est cependant préférable. Enfin, on détermine les volumes de caméléon réduit : 1^o par la solution de tannin pure; 2^o par cette même solution additionnée de colle et filtrée. La différence entre les deux volumes de permanganate fait connaître la quantité de tannin qu'il faut ajouter au vin, avant le collage, pour que la totalité de la colle soit transformée en tannate insoluble. Le vin supportant mieux un excès de tannin libre qu'un excès de gélatine dissoute, il faut toujours ajouter une quantité de tannin plus grande que celle indiquée par l'essai. — Ces principes exposés, nous pouvons maintenant décrire le procédé lui-même :

On a besoin des solutions suivantes : 1^o Une solution de *carmin d'indigo*, contenant environ 10 gr. de carmin acidulé par l'acide sulfurique et étendue à 1 litre avec de l'eau distillée; — 2^o Une solution type et récente de *tannin* dans l'eau distillée renfermant par litre exactement 1 gr. de tannin pur ou 0,01 gr. dans 10 C. C. (voy. Chap. XVIII); — 3^o Une solution de colle de poisson préparée

en dissolvant à chaud au bain-marie 1 gr. de colle en lyre dans 1 litre d'eau et filtrant ensuite pour séparer les membranes insolubles¹; — 4° Une solution de permanganate de potassium dans l'eau distillée, de concentration telle qu'un volume de 5 à 10 C. C. soit réduit par 10 C. C. de la liqueur type de tannin.

Ces liqueurs étant préparées, on détermine comme il suit le *titre du caméléon par rapport aux solutions d'indigo et de tannin* :

1° On mesure avec une pipette 10 C. C. de la *solution d'indigo* et on les fait couler dans un vase cylindrique V (fig. 230), en verre bien transparent, de la capacité de 2 litres environ et dans lequel on a déjà versé un litre d'eau distillée. Ce vase repose sur le support S, en faïence blanche de la burette B divisée en dixièmes de centimètres cubes et remplie avec la solution de caméléon. L'appareil étant placé devant une fenêtre bien éclairée, on fait couler goutte à goutte le contenu de la burette, dans le liquide du vase V, en ayant soin d'agiter continuellement, jusqu'à ce que la coloration bleue, s'affaiblissant de plus en plus, passe au vert pour devenir ensuite jaune légèrement orangé; cette dernière coloration indique le terme de l'opération. Supposons qu'il ait fallu 7 C. C. de caméléon pour décolorer 10 C. C. d'indigo.

2° On répète la même opération en prenant 10 C. C. d'indigo et 10 C. C. de solution de tannin (= 0,01 gr. de tannin pur), que l'on mélange ensemble dans le même vase V contenant déjà 1 litre d'eau distillée. On remplit de nouveau la burette jusqu'au zéro avec la solution de caméléon et on fait couler celle-ci goutte à goutte en agitant, jusqu'à ce que la teinte jaune apparaisse². On note le volume de caméléon employé dans cette seconde opération, soit 12,5 C. C. Il en résulte que le tannin seul a réduit $12,5 - 7 = 5,5$ C. C. de caméléon, et l'on en déduit que 1 C. C. de caméléon représente $\frac{0,01}{5,5} = 0,0018$ gr. de tannin pur.

Dosage du tannin dans le vin. — Pour doser le tannin du vin avec la solution de caméléon titrée comme il vient d'être dit, on verse dans le vase V (fig. 250), contenant déjà 1 litre d'eau, 10 C. C. de solution d'indigo et 10 C. C. du vin à essayer; on décolore par le caméléon contenu dans la burette et l'on note le volume qu'il a fallu employer pour obtenir la teinte jaune caractéristique, soit 11,6 C. C. L'indigo lui-même exigeant 7 C. C. pour sa décoloration, $11,6 - 7 = 4,6$ C. C. représentent le volume de permanganate réduit par 10 C. C. de vin.

On recommence le même essai, en procédant comme il suit : On mesure au moyen d'une pipette 20 C. C. de vin qu'on verse dans un verre, on mesure de même 10 C. C. de la solution de colle de poisson et 10 C. C. d'eau distillée qu'on verse dans le même verre, on agite et on filtre, afin de séparer le précipité de

¹ A ce degré de dilution la colle de poisson et la gélatine ne réduisent pas le caméléon d'une manière appréciable.

² Il vaut mieux verser d'abord les 10 C. C. de tannin dans le vase contenant 1 litre d'eau, puis faire couler goutte à goutte le caméléon, jusqu'à ce que le liquide devienne rose; on ajoute alors les 10 C. C. d'indigo, et on continue le titrage jusqu'à l'apparition de la couleur jaune; on est plus certain en opérant ainsi que l'oxydation du tannin et de l'indigo est complète. Pour abrégier la description, nous supposons que les solutions de tannin et d'indigo sont traitées simultanément par le caméléon, bien qu'elles doivent l'être successivement comme il vient d'être dit.

tannate de gélatine. Du liquide filtré on verse 20 C. C. dans le vase V contenant

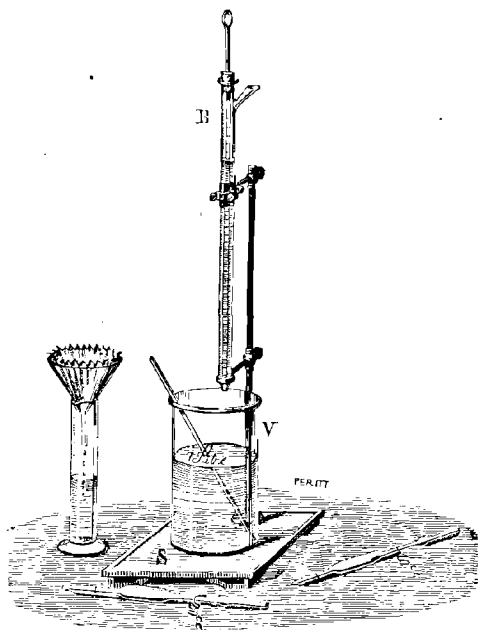


Fig. 250. Appareil de Salleron pour le dosage du tannin.

dans un verre 20 C. C. de vin et 20 C. C. de la dissolution type de tannin, on agite et on filtre. Le liquide filtré contient tous les éléments du vin, moins les matières albumineuses qui se sont combinées avec le tannin et qui ont été séparées par le filtre à l'état de tannates insolubles. On verse 20 C. C. de ce liquide filtré dans le vase V contenant toujours 1 litre d'eau, puis 10 C. C. de solution d'indigo et l'on titre au moyen du caméléon. Soit, 17,4 C. C. le volume employé de ce dernier. $17,4 - 7 = 10,4$ C. C. le volume de caméléon réduit par le tannin. Nous savons déjà que 10 C. C. de vin réduisent 4,6 C. C. de caméléon et que 10 C. C. de solution type de tannin en réduisent 5,5 C. C., ce qui fait un total de 10,1 C. C. Mais 10 C. C. de vin et 10 C. C. de solution de tannin mélangés ensemble réduisent aussi 10,4 C. C. de la même liqueur de caméléon; nous pouvons donc conclure que le vin essayé ne contient pas de matières albumineuses, et que par conséquent la proportion de ses principes astringents était plus que suffisante pour précipiter ces matières.

Supposons maintenant qu'on ait affaire à un vin ne contenant pas de tannin, c'est-à-dire dont 10 C. C. réduisent le même volume, 2,5 C. C. par exemple, de caméléon aussi bien après qu'avant l'addition de la solution de colle de poisson, et que 10 C. C. de ce même vin additionnés de 10 C. C. de tannin réduisent 6,5 C. C. de caméléon; comme 10 C. C. de vin réduisent 2,5 C. C. de caméléon et que 10 C. C. de solution de tannin en réduisent 5,5 C. C., ce qui fait un total de 8,0 C. C., la différence entre 8 et 6,5 C. C. = 1,5 C. C. correspond à la quantité

1 litre d'eau, puis on ajoute 10 C. C. d'indigo et enfin on titre avec le caméléon jusqu'à la teinte jaune; soit $10,7 - 7 = 3,7$ C. C. le volume de caméléon réduit par 10 C. C. du vin séparé de tous ses principes astringents au moyen de la colle de poisson. Il résulte de là que $4,6 - 3,7 = 0,9$ C. C. représente l'action des matières astringentes contenues dans le vin, lesquelles sont précipitées par le collage.

Comme maintenant nous savons que 1 C. C. de caméléon correspond à 0,0018 gr. de tannin, nous pouvons en déduire que le vin soumis à l'essai contient $0,9 \times 0,0018 \times 100 = 0,162$ gr. de tannin par litre.

Détermination de la quantité de tannin qu'il faut ajouter au vin pour précipiter ses matières albumineuses. — On mélange

de tannin qui a été absorbée par les matières albumineuses contenues dans le vin essayé, ce qui permet de conclure que ce dernier devrait recevoir une addition de tannin égale à 0,27 gr. par litre ($1,5 \times 0,0018 \times 100 = 0,27$) pour rendre insolubles les matières albumineuses qu'il tient en dissolution.

Détermination de la quantité de tannin nécessaire pour rendre insolubles la colle ajoutée au vin lors de chaque collage. — Supposons qu'il s'agisse de coller une barrique de vin au moyen de six blancs d'œufs délayés dans un litre d'eau ou de vin. On prend 10 C. C. de cette colle et on les verse dans un ballon de 100 C. C., que l'on remplit ensuite avec de l'eau distillée. On mesure 20 C. C. (= 2 C. C. de colle) de ce liquide et les verse dans un verre avec 20 C. C. de solution de tannin à 1 gr. par litre. On agite et on filtre, puis on verse 20 C. C. du liquide filtré dans le vase V (fig. 250) avec 1 litre d'eau, on ajoute 10 C. C. de solution d'indigo et on titre avec le caméléon. Soit 8,8 C. C. le volume de permanganate nécessaire pour amener la teinte jaune orangé. Par conséquent $8,8 - 7 = 1,8$ C. C. représente le volume de caméléon excédant par le tannin qui ne s'est pas combiné avec l'albumine et a été employé en excès. Comme 10 C. C. de solution de tannin réduisent 5,5 C. C. de caméléon, $5,5 - 1,8 = 3,7$ C. C. est le volume de caméléon qui représente le tannin absorbé par 10 C. C. de colle étendue d'eau et $3,7 \times 0,0018 \times 1000 = 6,66$ gr. de tannin qu'il faudra ajouter à la barrique de vin pour rendre insoluble le litre de colle contenant six blancs d'œufs.

Tous les vins de France peuvent être essayés à l'aide de cette méthode, mais il n'en est pas de même pour certains vins blancs d'Espagne (Xérès, Huelva, Cadix, etc.), qui réduisent des quantités indéfinies de permanganate de potassium.

*F. Jean*¹ a également indiqué un procédé qui permet de déterminer la quantité de tannin nécessaire pour précipiter les matières albumineuses des vins ou des moûts et la totalité de la gélatine introduite par le collage. Dans ce procédé, sur lequel est calquée la méthode que nous venons de décrire, le tannin, au lieu d'être dosé à l'aide du caméléon, est titré avec la solution d'iode employée par *F. Jean* pour l'essai des matières tannantes (voyez p. 885 et Chap. XVIII).

Dosage de l'acide sulfurique. — Parmi les éléments minéraux contenus dans le vin, l'acide sulfurique est celui dont le dosage présente le plus d'importance, car il permet de reconnaître si le vin a ou n'a pas été plâtré.

Le vin contient par litre, à l'état normal, de 0,109 à 0,528 gr. d'acide sulfurique, quantités qui transformées en sulfate de potassium, représentent 0,194 à 0,585 gr. de ce sel.

Pour doser l'acide sulfurique, on peut précipiter ce dernier par une solution de chlorure de baryum dans un volume mesuré de vin acidulé par l'acide chlorhydrique. On recueille ensuite sur un filtre le sulfate de baryum précipité, on le lave pendant longtemps à l'eau bouillante, même lorsque l'eau de lavage n'est plus troublée par l'azotate d'argent, on le dessèche, on le calcine et on le pèse; le poids du sulfate de baryum, multiplié par 0,54535, donne celui de l'acide sulfurique².

Si la quantité de l'acide ainsi trouvée est inférieure à 0,528 gr. par litre, on

¹ *Revue des industries chimiques et agricoles*, 1882.

² Voyez FRÉSIUS, *Analyse quantitative*, 4^e édit., française, p. 529.

pourra affirmer que le vin n'a pas été plâtré, sans que toutefois on puisse assurer qu'il n'a pas été mélangé avec un peu de vin plâtré; si au contraire la proportion de l'acide sulfurique dépasse 0,328 gr., on peut être certain que l'on a affaire à un vin plâtré ou au moins mélangé avec du vin plâtré.

D'après une circulaire ministérielle du 16 août 1876, le vin destiné au service des hôpitaux militaires ne doit pas contenir plus de 2 gr. de sulfate de potassium par litre; au delà de cette proportion le vin n'est pas admis. Pour déterminer si un vin dépasse cette limite de tolérance, *Marty* procède d'après la méthode suivante, qui est une modification de celle de *Poggiale*.

*Méthode de Marty*¹. — On prépare d'abord une solution barytique titrée contenant par litre 14 gr. de chlorure de baryum pur, cristallisé et sec, et 50 gr. d'acide chlorhydrique pur et concentré; 10 C. C. de cette liqueur précipitent exactement 0,10 gr. de sulfate de potassium.

La liqueur barytique étant ainsi préparée, on commence par rechercher si le vin soumis à l'essai est ou n'est pas plâtré; à cet effet, on porte à l'ébullition 50 C. C. du vin, puis on y ajoute 3 C. C. de la solution barytique, on filtre et on essaie le liquide filtré en y versant encore quelques gouttes de liqueur barytique. Si le mélange reste limpide, le vin peut être considéré comme naturel; si au contraire il se trouble, on a affaire à un vin plâtré ou au moins coupé avec un vin plâtré. Dans ce dernier cas, on procède à un deuxième essai en opérant comme il suit :

On mesure dans un petit ballon 50 C. C. de vin, on fait bouillir, puis on ajoute 10 C. C. de la solution barytique titrée, et, après avoir chauffé de nouveau le mélange à l'ébullition, on le jette sur un filtre et, comme précédemment, on essaie le liquide filtré en y ajoutant une nouvelle quantité de solution barytique; s'il se produit encore un trouble, c'est que le vin renferme plus de 2 gr. de sulfate de potassium par litre, et il doit être rejeté; dans le cas contraire, il se trouve dans la limite de tolérance.

Le procédé de *Marty* fait seulement connaître si dans le vin essayé la proportion du sulfate de potassium est inférieure ou supérieure à 2 gr. par litre. Ce renseignement est sans doute très important, mais il peut aussi être nécessaire de savoir à combien s'élève *approximativement* la quantité du sulfate. Les méthodes imaginées récemment par E. *Houdart* et J. *Salleron* permettent de résoudre cette question facilement et rapidement.

*Méthode de E. Houdart*². — Cette méthode nécessite :

- 1° Dix tubes à essais placés sur deux rangées parallèles, chacune de 5 tubes;
- 2° Une pipette de 25 C. C. divisée en cinq parties, chacune de 5 C. C.;
- 3° Une burette désignée sous le nom de *gypsomètre* et graduée d'une manière croissante en 5 divisions :

La 1 ^{re}	correspondant à 1 gr. de sulfate de potassium par litre de vin.		
La 2 ^{me}	— à 2 »	—	—
La 3 ^{me}	— à 3 »	—	—
La 4 ^{me}	— à 4 »	—	—
La 5 ^{me}	— à 5 »	—	—

¹ *Moniteur scientifique*, 1877, p. 900.

² *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVI, p. 546, 1881.

4° Un flacon de solution barytique selon la formule de *Marty* (voyez plus haut).

On commence par remplir la pipette de 25 C. C. avec le vin à essayer et on distribue ces 25 C. C. dans les tubes de la première rangée en versant 5 C. C. dans chacun d'eux. Cela fait, on ajoute dans chacun des mêmes tubes, au moyen du gypsomètre, la solution barytique, de façon à ce qu'il soit versé dans le premier tube le volume correspondant à la première division de la burette gypsométrique (soit 0,5 C. C.), dans le second tube le volume de la deuxième division (soit 1 C. C.) et ainsi de suite jusqu'au cinquième tube. On chauffe les tubes à l'ébullition, puis on filtre leur contenu dans les cinq tubes de la seconde rangée. Il ne reste plus alors qu'à ajouter quelques gouttes de la solution barytique dans chacun de ces derniers et à remarquer celui dans lequel cette nouvelle addition produit un léger trouble ; si le trouble se manifeste par exemple dans le tube n° 2 et non dans le tube n° 3, cela veut dire que le vin contient plus de 2 gr. de sulfate de potassium par litre, et moins de 3 gr. puisqu'il ne s'est produit aucune réaction dans le tube n° 3 ; d'où l'on peut conclure que ce vin contient environ 2,5 gr. de sulfate de potassium par litre. Avec un peu d'habitude, et d'après l'opacité du liquide, on peut apprécier très nettement le quart de gramme par litre.

Pour les vins peu ou non plâtrés, il faut opérer sur 40 C. C. au lieu de 5 C. C. en employant les mêmes proportions de liqueur barytique, et alors

La 1 ^{re} division de la burette correspond à 0,5 gr. de sulfate par litre.				
La 2 ^{me}	—	—	à 1,0 »	—
La 3 ^{me}	—	—	à 1,5 »	—
La 4 ^{me}	—	—	à 2,0 »	—
La 5 ^{me}	—	—	à 2,5 »	—

Méthode de J. Salleron. — L'appareil ou *gypsomètre* employé par *Salleron* se compose essentiellement d'une burette à robinet B (fig. 231) et du récipient R, fermé à sa partie inférieure par un filtre mobile. Ce filtre se détache du récipient au moyen de trois écrous e, afin que l'on puisse remplacer les deux feuilles de papier de Berzelius qui le constituent. On place sous l'entonnoir E, dans lequel se trouve le filtre, un petit verre à expériences V. La burette, dont les grandes divisions, marquées 1, 2, 3, 4, etc., correspondent aux grammes de sulfate de potassium par litre de vin et les petites aux décigrammes, étant remplie jusqu'au zéro avec une solution titrée de chlorure de baryum, on verse dans le récipient R 20 C. C. du vin à essayer et 20 C. C. d'eau distillée, puis on laisse filtrer. On tourne alors le robinet de la burette et on fait couler dans le récipient avec le vin, par exemple, 5 petites divisions de la solution barytique, puis on agite le mélange ; on verse ensuite dans le récipient R le mélange d'eau et de vin qui avait déjà été recueilli sous le filtre, en mettant à la place du verre V qui le contenait un autre verre vide. Quand on a recueilli dans ce dernier une quantité de liquide filtré suffisante (environ 25 à 20 millimètres de hauteur), on l'enlève en le remplaçant par un autre verre vide, afin de ne pas perdre de vin, et on y fait tomber en le portant sous la burette (voyez la figure), une ou deux gouttes de solution de chlorure de baryum ; si le liquide se trouble, cela indique qu'il renferme encore du sulfate de potassium ; on fait alors couler dans le récipient R une nouvelle quantité de liqueur titrée,

soit jusqu'à la division de 4 gr., on reverse dans le récipient le liquide du

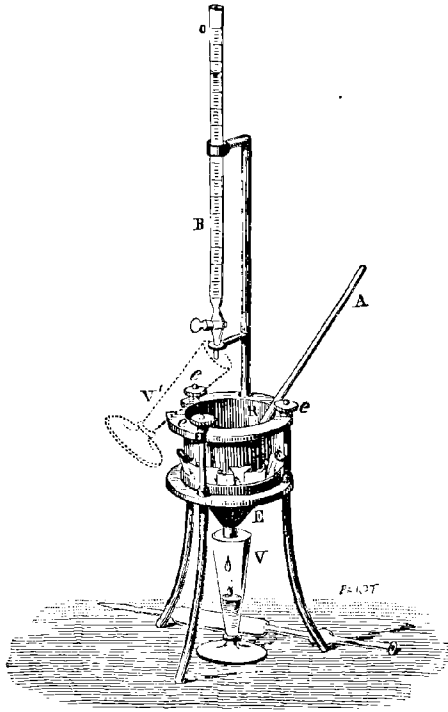


Fig. 251. Gypsomètre de Salleron.

premier essai, on lave le verre avec un peu d'eau distillée, qu'on ajoute aussi dans le récipient et l'on agite. Sur le produit d'une nouvelle filtration recueilli dans un nouveau verre bien propre, on vérifie encore une fois l'action d'une goutte de chlorure de baryum, et si le liquide filtré se trouble encore, on continue l'opération jusqu'à ce que le produit de la filtration ne se trouble plus par l'addition d'une ou deux gouttes de la liqueur titrée. On lit alors sur la burette la division correspondant au niveau du liquide et cette division représente en grammes et décigrammes la proportion du sulfate de potassium contenu dans un litre de vin soumis à l'essai.

Dosage des acides volatils. —

En général, on ne rencontre dans le vin que de l'acide acétique; quelquefois, si l'on opère sur de grandes quantités, un peu d'acide butyrique et d'acide valérique, lesquels peuvent, toutefois, provenir en partie du dédoublement des

éthers sous l'influence de l'eau (A. Gautier).

Le dosage des acides volatils peut être effectué très exactement en saturant par un alcali un volume mesuré du vin, distillant l'alcool, ajoutant ensuite un excès d'acide phosphorique sirupeux, et déterminant le degré d'acidité du liquide distillé. Ce procédé fait connaître l'acidité totale correspondant à la totalité des acides volatils libres ou combinés, qui peuvent exister dans le vin; mais si l'on désire déterminer seulement l'acidité due aux acides libres, il faut saturer le vin par un volume connu d'eau de baryte titrée, distiller aux deux tiers et ajouter au dernier tiers une proportion d'acide sulfurique exactement équivalente à la proportion de baryte employée pour la saturation. En distillant alors jusqu'à sec, on obtient un liquide dont le degré d'acidité fait connaître la proportion des acides volatils libres (L. Magnier de la Source).

Pour doser l'acide acétique, Maumené soumet à la distillation un volume mesuré du vin en recueillant le produit sur un poids connu de carbonate de sodium pur desséché à 200°, qui absorbe seulement l'acide acétique (et ses homologues), mais non l'acide carbonique; il fait ensuite sécher la masse à 120° et la pèse; avec l'augmentation de son poids on calcule celui de l'acide acétique, au moyen de l'équation suivante :

$$38 : 60 = P : x,$$

dans laquelle 38 est la différence entre l'équivalent de l'acide acétique et celui de l'acide carbonique ($60 - 22 = 38$), P l'augmentation de poids trouvée et x la proportion cherchée d'acide acétique.

La teneur du vin en acides volatils est extrêmement variable, mais généralement assez faible, car elle ne représente pas beaucoup plus du quart au vingtième de l'acidité totale dans les vins faits.

Dosage de l'acide carbonique. — L'acide carbonique existe en dissolution dans tous les vins, auxquels il communique une saveur piquante; aussi lorsque ce gaz vient à disparaître, le vin devient fade et plat (*vin éventé*). L'acide carbonique joue en outre un rôle très important : il empêche l'absorption de l'oxygène de l'air par le vin et par suite la transformation de celui-ci en vinaigre, ainsi que presque toutes les maladies de ce liquide, mais il faut pour cela que le vin soit saturé d'acide carbonique, c'est-à-dire qu'il renferme par litre 12 à 13 décilitres de ce gaz à la température de 15° (*Maumené*). Voici comment on peut s'assurer s'il en est ainsi, afin de pouvoir, si c'est nécessaire, lui rendre la quantité de gaz carbonique qui lui manque.

On prend, dit *Maumené*, un flacon de dix litres bouché à l'émeri et portant un trait de jauge au niveau correspondant au volume de 1 litre, on le remplit d'acide carbonique pur, puis on y verse doucement un litre du vin à essayer (jusqu'au trait de jauge). On ferme le vase et on agite le vin pendant une ou deux minutes. On renverse alors le flacon dans une cuve à eau et on ouvre le goulot quand il est entièrement plongé. Si le vin ne contenait pas d'acide carbonique par lui-même, il a pris par l'agitation celui que renfermait le flacon et par conséquent il s'est fait un vide dans ce dernier; alors, en l'ouvrant sous l'eau, celle-ci montera précipitamment pour occuper tout l'espace abandonné par l'acide carbonique que le vin a pu dissoudre. Pour mesurer ce gaz, on bouche le flacon, toujours sous l'eau, puis on le relève et on détermine le volume de l'eau absorbée. On avait un litre de vin; si le volume est, par exemple, un litre et demi, c'est qu'il est entré un demi-litre d'eau dans le flacon; or cette eau remplace le gaz dont le vin a pu s'emparer; donc le volume de ce gaz est un demi-litre. Il résulte de là, que le vin soumis à l'essai renferme seulement 7 à 8 décilitres d'acide carbonique et que par suite il lui manque 5 décilitres pour être saturé.

Le dosage exact de l'acide carbonique peut être effectué au moyen de l'appareil de *Schwacköfer*, modifié par *Schultze* et *Langer* (voy. Chap. XIV, Bière, p. 826).

Dosage de l'acide sulfureux. — Lorsque le vin a subi l'opération du mûtage au moyen d'acide sulfureux, produit en brûlant une mèche soufrée dans le tonneau, il peut retenir en dissolution, même pendant un temps assez long, une certaine quantité de ce gaz; l'acide sulfureux peut aussi se rencontrer dans des vins qui ont été mis dans des fûts ou dans des bouteilles désinfectés par le bisulfite de calcium, sans que ce dernier ait été ensuite éliminé par un lavage à l'eau.

La recherche et le dosage de l'acide sulfureux dans le vin pourront être effectués à l'aide des méthodes qui ont été décrites à propos de la bière (voy. p. 83f.) et notamment au moyen de celle de *Haas*, qui s'applique spécialement au vin. Les expériences faites par *Haas*¹ lui ont montré que si l'on soufre un fût vide

¹ *Moniteur scientifique*, 1882, p. 426.

et sec, et qu'on le remplisse complètement de vin, celui-ci contiendra approximativement 0,13 gr. d'acide sulfureux par litre. En remplissant à moitié un fût soufré, en le secouant ensuite, on aura 0,50 à 0,56 gr. par litre. La teneur des vins en acide sulfureux peut s'élever, à la suite de soufrages répétés, jusqu'à 0,50 gr. par litre.

Dosage des cendres. — On évapore 100 C. C. de vin dans une capsule en platine tarée à fond plat, on dessèche ensuite complètement dans une étuve à 110° et enfin on incinère le résidu au rouge faible dans un fourneau à moufle. On laisse refroidir dans un exsiccateur et l'on pèse. Le poids trouvé, diminué de celui de la capsule et multiplié par 10, donne la quantité de cendre correspondant à 1 litre de vin. Le poids de la cendre est, en général, du huitième au dixième de celui de l'extrait sec. La séparation et le dosage des éléments de la cendre se font d'après les règles générales de l'analyse minérale, mais il suffit en général, lorsqu'on soupçonne avoir affaire à un vin qui ne se trouve pas dans les conditions normales, de verser sur le résidu de l'incinération quelques gouttes d'acide azotique et d'observer s'il y a ou non un dégagement d'acide carbonique. La cendre fait toujours effervescence avec les vins naturels ou très légèrement plâtrés, tandis que avec les vins fortement plâtrés, l'acide azotique ne produit pas de dégagement d'acide carbonique, le plâtre en excès ayant fait passer tous les alcalis à l'état de sulfates¹.

Détermination du pouvoir colorant et de la nuance des vins. — Il est quelquefois nécessaire pour comparer les vins entre eux ou pour contrôler l'identité du vin livré, d'en déterminer le pouvoir colorant et la teinte. Cette vérification peut être effectuée au moyen des colorimètres de *Salleron* (p. 775), de *Duboscq* ou de *Laurent* (p. 768 et 769). Mais il est préférable de se servir des appareils imaginés spécialement pour cet usage par *Andrieux* et par *J. Salleron*.

Le *chromatômètre d'Andrieux* n'étant jamais entré dans la pratique, à cause de sa complication et de son prix élevé², nous ne décrirons que le *vino-colorimètre de Salleron*, instrument beaucoup plus simple et d'un maniement très facile.

Pour construire son vino-colorimètre, *Salleron*³ a pris comme terme de comparaison les gammes chromatiques établies par *Chevreul*, pour la manufacture des Gobelins, lesquelles contiennent classés et numérotés des écheveaux de laine de toutes les nuances que l'on peut être appelé à reproduire. Il a constaté de la sorte que les vins les plus violets atteignent le point de la gamme des couleurs franches que *Chevreul* appelle le *violet rouge*. Les vins vieux les plus passés descendent jusqu'au 5^e rouge de la même gamme. Entre et y compris ces deux couleurs, *violet rouge* et 3^e rouge des couleurs franches, il existe dix numéros intermédiaires, auxquels *Chevreul* a donné les noms suivants : *violet rouge*; 1^{er} violet rouge, 2^e, 3^e, 4^e et 5^e violet rouge; rouge; 1^{er} rouge, 2^e et 3^e rouge. Ces dix couleurs, qui composent une véritable gamme vino-colorimétrique, ont servi à *Salleron*, non seulement à dénommer toutes les colorations des vins, mais encore à déterminer leurs intensités, et à cet effet il a fait teindre une

¹ CH. GIRARD, *Documents sur les falsifications des matières alimentaires*, p. 78.

² VOYCE R. WAGNER, et L. GAUTIER, *Nouveau traité de chimie industrielle*, 2^e édit., t. II, p. 205.

³ *De la détermination de la coloration des vins par le vino-colorimètre*, Paris, 1880.

série de rubans de satin de soie rigoureusement échantillonnés d'après les types des Gobelins et dont chacun reproduit exactement l'un des numéros de la gamme ci-dessus désignée. Il a ensuite collé sur une bande de carton des disques découpés dans ces rubans en les disposant les uns au-dessus des autres, depuis le violet rouge jusqu'au 5^e rouge (fig. 252), et à côté de ces mêmes disques il a collé une autre série de disques semblables en satin parfaitement blanc.

Voici, maintenant, comment Salleron transforme en un colo-

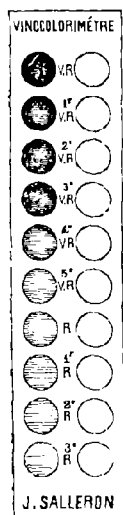


Fig. 252. Gamme du vino-colorimètre de Salleron.

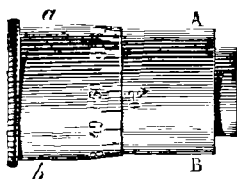


Fig. 253. Lunette du vino-colorimètre.

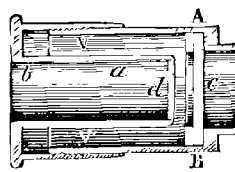


Fig. 254. Coupe de la lunette du vino-colorimètre.

rimètre la gamme chromatique ainsi disposée. Il lui adjoint une petite lunette composée d'un godet en cuivre argenté AB (fig. 253 et 254) et à fond de verre *c*, dans lequel entre un tube de même métal *a b*, fermé lui-même par un disque de verre *d*; l'écartement des deux verres est variable au moyen d'un pas de vis, de sorte qu'en versant du vin dans le godet extérieur, l'épaisseur de la couche vineuse interposée entre les deux verres est aussi variable, et elle peut être mesurée avec une très grande précision. Cette lunette *A* est fixée sur un petit support *S*, incliné à 45° (fig. 255). Une seconde lunette semblable *B*, dont les deux disques de verre sont fixes, est placée sur le même support à côté de la première et à une distance à peu près égale à celle de l'écartement des yeux.

Pour faire un essai à l'aide de cet instrument, on procède de la manière suivante. On dévisse le couvercle *ab* de la lunette *A*, que nous appellerons le *colorimètre* (fig. 253 et 254) et l'on verse dans la capsule *AB* une petite quantité du vin à essayer (un trait gravé à l'intérieur de la capsule indique la hauteur à laquelle le vin doit s'élever); on ferme le colorimètre en visant le couvercle, de façon à laisser un certain espace entre les disques de verre *d* et *c*. Cela fait, on fixe l'appareil sur son support *S* (fig. 255), en ayant soin de repérer la goupille, qui assure au colorimètre une position invariable, puis on fait glisser sous ce dernier la gamme colorée *GH* (fig. 255), jusqu'à ce que l'un des disques colorés se trouve en face de la lu-

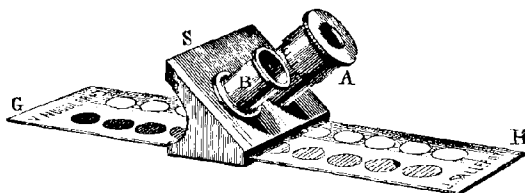


Fig. 255. Gamme colorée munie de son colorimètre.

nette B et l'un des disques de satin blanc en face du colorimètre A ; regardant alors au travers des deux lunettes en même temps, on verra, l'un à côté de

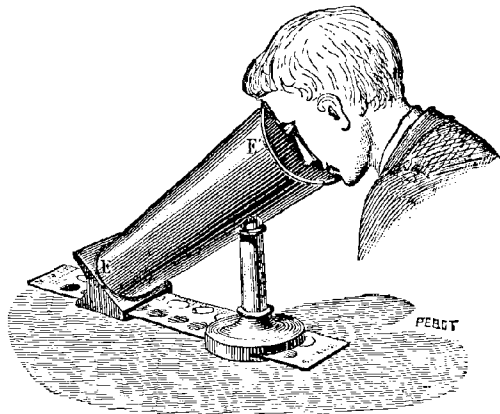


Fig. 236. Vino-colorimètre tout monté.

l'autre, deux disques colorés, dont l'un sera l'un des tons de la gamme, et l'autre un ton rouge formé par la couche vineuse colorant le disque de satin blanc. Pour rendre l'observation plus facile, on enveloppe les deux lunettes d'un écran EE' (fig. 236), qui les protège contre la lumière extérieure.

Généralement, le disque coloré par le vin ne ressemble pas au disque de la gamme ; il est trop violet ou trop rouge et, en outre, trop clair ou trop foncé ; il faut obtenir leur par-

faite ressemblance. Si la teinte du vin est trop intense, on enfonce le tube intérieur en vissant le couvercle *ab* (fig. 233), afin de diminuer l'épaisseur de la couche vineuse interposée entre les deux verres ; l'intensité de la couleur diminue rapidement. Quand elle est à peu près égale au ton de la gamme, on juge mieux de l'identité de la nuance. On fait alors glisser la gamme sous les lunettes de façon à changer le disque observé, et l'on trouve bien vite celui qui présente exactement la même couleur. Si les deux disques colorés sont absolument identiques, comme couleur et comme hauteur de ton, on note le numéro du disque coloré de la gamme qui a servi de comparaison, soit le 4^e violet rouge. On lit ensuite sur le colorimètre l'indication de son échelle (voy. fig. 233) ; on compte d'abord sur la graduation de la capsule le nombre de traits qui se trouvent découverts ; supposons qu'il y en ait 1 ; on écrit 100, puis on cherche quelle est la division du couvercle qui se trouve en face du trait gravé sur la capsule : admettons que ce soit le 50^e ; on ajoute 50 à 100 et on conclut que, sous l'épaisseur de 150 centièmes de millimètre¹, le vin essayé offre la même intensité que le numéro de la gamme pris pour type ou que son intensité colorante est représentée par le chiffre 150. On abrège ces désignations en dénommant ce vin : *Couleur 5^e violet rouge, intensité 150*.

Le nombre ainsi obtenu indiquant l'épaisseur de la couche sous laquelle la coloration du vin essayé est aussi intense que celle des nuances types, plus ce chiffre est élevé, plus la couche de vin est épaisse et par conséquent moins le vin est coloré ; c'est-à-dire que les intensités sont en raison inverse des épaisseurs. Si donc on essaie un autre vin qui donne le chiffre 75, on en conclut que ce dernier, ayant la même intensité que le précédent sous une épaisseur moitié moindre, est nécessairement deux fois plus coloré.

¹ Le pas de vis du colorimètre est de 1 millimètre subdivisé en 100 parties ; l'unité de l'échelle est par suite le centième de millimètre.

Les observations colorimétriques doivent autant que possible être faites par un beau jour, l'instrument reposant sur une table placée devant une fenêtre, qui reçoit immédiatement la lumière du ciel. L'éclairage direct par les rayons solaires doit être évité ; la lumière artificielle du gaz, des bougies, des lampes, ne peut être employée, parce qu'elle modifie les couleurs.

Pour obtenir le rapport qui existe entre la coloration de deux vins, il faut diviser leurs épaisseurs l'une par l'autre. Un vin possède par exemple l'intensité 90, un autre vin l'intensité 270 ; en divisant 270 par 90, le quotient 3 indique que le premier vin est 3 fois plus coloré que le second, et en divisant, au contraire, 90 par 270, le quotient 0,33 fait savoir que le second n'est que les 33 centièmes ou le tiers du premier.

Salleron, prenant pour type d'unité de couleur la coloration moyenne du vin de coupage vendu par le commerce en gros de Paris et en comparant l'intensité de coloration d'un grand nombre d'échantillons de ce vin, a obtenu comme moyenne de toutes les déterminations effectuées par lui le chiffre 300 de l'échelle de son vino-colorimètre. Il propose en conséquence de considérer comme type de l'unité de couleur le vin qui, sous l'épaisseur de 300 centièmes de millimètre, possède une intensité égale à l'une des teintes de l'échelle vino-colorimétrique. Il résulte de là qu'un vin marquant 150 au vino-colorimètre contient $\frac{300}{150} = 2$ couleurs, qu'un autre vin marquant 100 renferme $\frac{300}{100} = 3$ couleurs, etc.

Les nombres fournis par le vino-colorimètre peuvent conduire, par de simples opérations arithmétiques, à la solution de nombreux problèmes fort intéressants pour le commerce des vins. En voici quelques exemples :

I. Étant donné du vin 80, on le coupe avec du vin blanc pour obtenir du vin 120. Quelle est la proportion de chacun d'eux nécessaire pour effectuer le coupage ? — On divise 120 par 80, le quotient 1,5 fait savoir que l'intensité du vin donné est 1 fois et 5 dixièmes celle du vin qu'on désire obtenir. Il faut donc prendre une partie du vin 80 et y ajouter 0,5 partie de vin blanc, en supposant que la coloration de ce dernier soit négligeable.

II. On possède du vin 160 et du vin 80 ; on demande dans quelle proportion il faut les mélanger pour obtenir du vin 130 ? — On écrit l'un au-dessus de l'autre les nombres 160 et 80 représentant les vins donnés, et à leur gauche 130, intensité du vin cherché. On fait la différence des deux premiers nombres 160 et 80 au troisième 130, et l'on écrit les restes 30 et 50 à droite en regard des intensités correspondantes, ce qui donne le tableau suivant :

$$130 \left\{ \begin{array}{l} 160 \\ 80 \end{array} \right. \begin{array}{l} \searrow \\ \swarrow \end{array} \begin{array}{l} 30 = 160 - 130 \\ 50 = 130 - 80 \end{array}$$

On prendra 50 parties du vin 160, et 30 parties du vin 80. En effet, ce dernier donnera un excès d'intensité égal à $(130 - 80) \times 30 = 1500$, et le vin 160 donnera une perte égale à $(160 - 130) \times 50 = 1500$, qui établira la compensation.

III. Étant donnés les mêmes vins, on demande combien de litres il faudra prendre de chacun d'eux pour obtenir une pièce de 225 litres, l'intensité du mélange devant toujours être 130 ? — Nous venons de voir (II) que cette intensité sera obtenue en mélangeant 30 litres de vin 80 avec 50 litres de vin 160 ; on aura donc 80 litres de vin 130. Pour obtenir 225 litres, il faudra répéter cette opération autant de fois que 80 est contenu dans 225, c'est-à-dire 225 divisés par 80 = 2,812. Il faudra donc prendre :

30 × 2,812 du vin 80 soit	84,4 litres.
50 × 2,812 — 160 —	140,6 —
Total.	225,0 litres.

On peut établir, pour la solution de toutes les questions semblables, la règle générale sui-

vante : Pour trouver le nombre de litres d'un vin qui doit être coupé avec un autre vin pour former un volume total donné, à un titre aussi donné, il faut multiplier ce volume total par la différence du second vin au vin cherché, et diviser le produit par la différence des deux vins donnés.

Après avoir obtenu de cette manière le volume du premier vin que l'on doit employer, on trouvera le volume du second en retranchant du volume total le résultat fourni par le calcul.

Exemple : On donne du vin 150 et du vin 90; quelles quantités faut-il prendre de chacun pour obtenir 225 litres de vin 110 ?

Pour le vin 90,

$$225 \times \frac{150 - 110}{150 - 90} = 225 \times \frac{40}{60} = 150 \text{ litres;}$$

et pour le vin 150, il faudra, par conséquent,

$$225 - 150 = 75 \text{ litres.}$$

IV. Étant donnés 150 litres de vin 80, 100 litres de vin 70, 120 litres de vin 110, 65 litres de vin 150, on demande ce qu'il faut ajouter de vin blanc pour obtenir du vin 120? — On commencera par faire un coupage des divers vins donnés dans les proportions indiquées, et l'on cherchera au moyen du vino-colorimètre le titre de ce coupage. On sera ainsi ramené au premier problème. On prendra, par exemple :

15 centilitres de vin.	80
10 — — — — —	70
12 — — — — —	110
6,5 — — — — —	150

Total. 43,5 pour 435 litres.

On mélangera, et l'essai au colorimètre fournira le titre correspondant. Supposons que l'on trouve 95; il faudra chercher combien de litres de vin blanc devront être ajoutés aux 435 litres de vin 95 pour obtenir du vin 120. — En appliquant la méthode du problème I, on trouve que le rapport du vin cherché au vin donné est 120 divisés par 95 = 1,263. On prendra donc 1 litre de vin 95 et l'on y ajoutera 0^m263 de vin blanc, et, par suite, à 435 litres de vin 95, il faudra ajouter 435 × 0,263 = 114^m4 de vin blanc. — Si, au lieu d'ajouter du vin blanc, on employait du vin rouge faible en couleur, 180 par exemple, et si l'on cherchait combien il faut en ajouter à 435 litres de vin 95 pour produire du vin 120, ce serait la question résolue dans les problèmes II et III.

Vins mousseux.

Matière première : raisins. — En Champagne, siège primitif et encore le plus important de la fabrication des vins mousseux, cette industrie est tout à fait distincte de la viticulture; ceux qui s'y livrent achètent chaque année à plusieurs vigneronns la matière première, c'est-à-dire les *raisins* qui leur sont nécessaires; comme ceux-ci ont d'autant plus de valeur qu'ils contiennent une plus grande quantité de sucre, le fabricant, avant d'acheter une vendange, a besoin de connaître exactement la richesse saccharine du raisin qui lui est offert, et c'est pour cela qu'il procède à un essai préalable du jus ou moût de ce raisin; cet essai peut être effectué à l'aide des instruments aréométriques décrits précédemment (p. 852) ou par la méthode chimique (p. 855).

Le moût d'essai s'obtient en écrasant le raisin au-dessus d'un vase et filtrant le jus à travers un linge. On plonge ensuite dans le jus un aréomètre, qui fait connaître sa richesse saccharine d'après sa densité (voy. p. 853). Les indications fournies par l'aréomètre de *Baumé* sont comprises entre un minimum de 6 degrés et un maximum de 12 à 13 degrés, ce dernier n'étant atteint que dans les meilleures années. Les résultats ainsi obtenus ne sont évidemment qu'approximatifs,

parce que la densité du moût ne dépend pas seulement de la quantité du sucre qu'il renferme, mais aussi de celle des autres principes qui l'accompagnent. Aussi, lorsqu'on veut connaître exactement la richesse saccharine des raisins, faut-il avoir recours à la méthode de dosage chimique décrite p. 855.

Fabrication. — Le moût extrait au moyen d'un pressurage, effectué aussi rapidement que possible après la récolte, afin d'éviter la dissolution des matières colorantes du raisin (qui est presque toujours noir), est introduit dans de grandes cuves, où on le laisse débourber pendant 24 à 30 heures, pour le soutirer ensuite dans des tonneaux; ceux-ci sont placés dans une cave froide, afin que la fermentation soit aussi lente que possible. Cette fermentation incomplète étant terminée, on remplit (on ouille) les tonneaux, on les bonde et vers la fin de décembre on met le vin dans des barriques, où on lui fait subir un premier collage.

Au mois de mars le vin est collé de nouveau, mais comme il renferme des matières albuminoïdes qui nuiraient à sa conservation, on y ajoute, avant le second collage, afin de précipiter ces matières, une certaine quantité de tannin, principe qui fait à peu près complètement défaut dans les moûts employés pour la fabrication des vins mousseux.

Tanninage et collage. — Pour que *tanninage* et *collage* soient faits dans de bonnes conditions, il est nécessaire de déterminer la quantité de tannin qu'il faut ajouter au vin : 1° pour précipiter les matières albuminoïdes et 2° pour rendre insoluble la colle employée lors de chaque collage. Cette détermination peut être faite avec une exactitude suffisante à l'aide de la méthode décrite p. 884¹.

Tirage ou mise en bouteilles. — Après le tanninage et le collage, le vin est soutiré dans les bouteilles où il doit fermenter. Mais auparavant il est nécessaire de déterminer la quantité d'alcool qui s'y trouve déjà, ainsi que la proportion du sucre non encore décomposé, parce que, après la mise en bouteilles, ce sucre doit fournir, avec l'acide carbonique qui le rend mousseux, une nouvelle proportion d'alcool.

Le dosage de l'alcool est effectué à l'aide des appareils précédemment décrits (p. 860 et suivantes); sa proportion doit s'élever à 12,5 p. 100, et, si c'est nécessaire, on amène le vin à cette teneur en y ajoutant de l'eau-de-vie.

Pour doser le sucre, on peut se servir de la méthode imaginée par François², laquelle consiste à essayer le vin à l'aide du *gleuco-cénomètre de Cadet de Vaux* (p. 852), après l'avoir préalablement débarrassé de son alcool. On procède à cet effet de la manière suivante : Dans une capsule en porcelaine tarée, on verse 750 gr. exactement pesés du vin à essayer, on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le liquide soit réduit à peu près à 125 gr., et l'on pèse de nouveau. Si la réduction à 125 gr. n'est pas atteinte, on continue l'évaporation; si au contraire elle est dépassée, on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour ramener le liquide à ce poids. On verse le vin réduit (la *réduite*) dans une éprouvette à pied, que l'on ferme avec un bouchon, et on laisse refroidir; le liquide se trouble d'abord, puis il dépose la majeure partie de son bitartrate de potassium et 24 heures après la réduction on peut y plonger le *gleuco-cénomètre*. Le vin est regardé comme

¹ Voyez F. JEAN, Note sur la clarification des moûts destinés à la fabrication du vin de Champagne, in *Revue des industries chimiques et agricoles*, 1882.

² *Traité sur le travail des vins blancs mousseux*, 1857, p. 19.

renfermant la proportion de sucre voulue, lorsque cet instrument marque 12 à 13 degrés, suivant la mousse plus ou moins intense que l'on désire.

Suivant *François*, la matière extractive d'un vin sec ne contenant plus de sucre, donne au vin une densité de 1036, correspondant à 5 degrés du gluco-œnomètre ; ces 5 degrés représentent par conséquent le poids de la matière extractive du vin contenue dans les 125 gr. de la réduite et qui ne sont pas précipités. Ce poids peut être évalué à 13,5 gr. par litre.

Pour donner une mousse suffisante, sans faire casser les bouteilles, le vin doit contenir au moment du tirage 20, 22 et même 24 gr. de sucre par litre, suivant que l'opération se fait en cellier ou à la cave, et aussi suivant que le vin est plus ou moins alcoolique, car la présence de l'alcool favorise la dissolution du gaz acide carbonique. Admettons que les 12 degrés de gluco-œnomètre, que doit marquer au minimum la réduite, correspondent à 20 gr. de sucre par litre, plus 13,50 gr. pour le poids des sels du vin, ce sera un poids total de 33,50 gr. de matières solides que le vin devra contenir. A l'aide de la table suivante, calculée par *Maumené*, on trouve immédiatement la quantité de sucre qu'il faut ajouter au vin pour l'amener au degré saccharimétrique voulu :

La réduite marque au gluco-œno- mètre	DENSITÉS CORRESPONDANTES	SUCRE à ajouter par hectolitre de vin	La réduite marque au gluco-œno- mètre	DENSITÉS CORRESPONDANTES	SUCRE à ajouter par hectolitre de vin
degrés		kilogr.	degrés		kilogr.
5	1036	2,000	9	1067	0,850
6	1044	1,700	10	1075	0,550
7	1052	1,450	11	1085	0,250
8	1060	1,150	12	1091	0,000

Le procédé de *François*, tel qu'il est encore pratiqué en Champagne, donne certainement des indications précieuses, mais il demande beaucoup de temps, car on ne peut obtenir le résultat de l'analyse que 24 heures après l'évaporation, qui est elle-même très longue. La méthode indiquée plus récemment par *Robinet* est beaucoup plus rapide et suffisamment précise.

Suivant *Robinet*, on peut déterminer la proportion du sucre contenu dans le vin de tirage en mesurant simplement la densité de ce dernier, mais après avoir expulsé tout l'alcool, si l'on connaît avec une exactitude suffisante la densité de l'extrait sec de ce même vin. Il se présente seulement une difficulté : le vin de tirage, qui est du jus de raisin incomplètement fermenté, contient non seulement une proportion variable de sucre qui a échappé à la fermentation, mais encore les sels qui entrent dans la composition du vin fait, de sorte que la densité de ce mélange est extrêmement variable. Mais *Robinet* est parvenu à tourner cette difficulté ; il a constaté que les vins de Champagne, c'est-à-dire des crus qui entrent habituellement dans la fabrication des vins mousseux, renferment une proportion à peu près constante de matières solides, laquelle peut être évaluée à 13,50 grammes par litre ; la densité elle-même de ces sels reste invariable. Il en résulte que tous les corps dissous et qui dans le vin de tirage élèvent le poids de la matière extractive au-dessus de 13,50 grammes, sont constitués par du sucre dont la densité est exactement connue. Partant de ces principes, *Robinet* détermine le poids du sucre contenu dans un litre de vin privé d'alcool, en multipliant l'augmentation de densité, au-dessus

du poids spécifique 1000, par le coefficient 2,444 et en retranchant du produit le poids constant 13,50 grammes.

Voici maintenant en quoi consiste le procédé lui-même, d'ailleurs très simple. Dans un ballon jaugé, on mesure 200 C. C. du vin de tirage, on évapore à moitié environ en chauffant à feu nu dans une capsule en porcelaine, qui porte un trait émaillé indiquant le volume de 100 C. C. Ce vin ainsi réduit a perdu tout son alcool; on le laisse refroidir, puis on le verse dans le ballon de 200 C. C., on lave la capsule à l'eau distillée, on ajoute dans le ballon les eaux de lavage l'on complète avec la même eau le volume de 200 C. C., puis, au moyen d'un densimètre très sensible¹, on détermine la densité de ce vin privé d'alcool, quand sa température est exactement à 15°.

Pour avoir le poids du sucre, on multiplie la densité trouvée par le coefficient 2,444 et on retranche du produit 13,50 gr. représentant le poids des sels du vin.

Si le densimètre marque, par exemple, 7,2 (=une densité 1007,2), on a

$$7,2 \times 2,444 - 13,5 = 4,1 \text{ gr.}$$

pour le poids du sucre dans un litre de vin. Si maintenant le vin de tirage doit contenir 22 gr. de sucre lors de sa mise en bouteilles, il devra recevoir une addition de sucre égale à $22 - 4,1 = 17,9$ gr. par litre.

La table suivante fait connaître le poids, en grammes par litre, correspondant aux indications densimétriques et évite le calcul de la richesse saccharine :

DEGRÉS du densimètre	POIDS DU SUCRE par litre	DEGRÉS du densimètre	POIDS DU SUCRE par litre	DEGRÉS du densimètre	POIDS DU SUCRE par litre
	gr.		gr.		gr.
6	1,2	10	10,9	14	20,7
7	3,6	11	13,4	15	23,2
8	6,0	12	15,8	16	25,6
9	8,5	13	18,3		

Lorsque la détermination de la densité est effectuée à une température inférieure ou supérieure à 15°, pour laquelle le densimètre est gradué, on corrige l'indication de l'instrument à l'aide de la table donnée page 853.

Le vin amené au degré convenable de richesse alcoolique et saccharine, ne marque plus que zéro au gluco-cœnomètre, parce que l'accroissement de densité, produit par la présence du sucre, compense la diminution de densité due à la présence de l'alcool. On procède alors à la mise en bouteilles; mais cette opération exige un temps assez long; elle a lieu au printemps, c'est-à-dire à une époque où la température est déjà assez élevée pour que la fermentation commence dans les fûts et modifie incessamment les proportions du sucre et de l'alcool. De là la nécessité de constater, au moment même de la mise en bouteilles, le

¹ Le densimètre construit par *Salleron* spécialement pour cet usage comprend seulement les deux derniers chiffres de la densité, de sorte que 0, 10, 20, 50, etc., veulent dire 1000, 1010, 1020, 1050, etc.

changement qui s'est opéré, afin de le corriger par une nouvelle addition de sucre, et à cet effet on plonge dans le vin un œnomètre.

L'œnomètre est, comme le gluco-œnomètre, un aréomètre qui ne permet qu'une évaluation approximative de la richesse alcoolique ou saccharine des vins. Le zéro placé au milieu de l'échelle représente la densité de l'eau pure; l'échelle supérieure est celle de *Cartier*, tandis que l'inférieure est celle de *Baumé*; chaque degré est divisé en dix parties. L'œnomètre ne porte ordinairement que 2 degrés au-dessus et 2 au-dessous de zéro, cette graduation étant suffisante pour indiquer les changements qu'une fermentation de quelques heures a pu apporter à la composition du vin. — L'usage de cet ancien instrument s'est perpétué jusqu'à présent en Champagne, parce que les liqueurs sucrées, au moyen desquelles on compense la perte de sucre produite par la fermentation, étaient préparées dans de telles proportions, qu'un litre de liqueur ajouté à une barrique de vin en augmentait la densité d'une division de l'œnomètre; mais, par suite de la difficulté de reproduire, toujours identique à lui-même, un instrument dont l'exécution est scientifiquement irréalisable (zéro de Cartier = densité 0,999425, et zéro de Baumé = densité 1,000), les grands fabricants de Reims et d'Épernay emploient maintenant, à la place de l'œnomètre, un densimètre permettant d'évaluer facilement une différence de poids de 1 décigramme par litre.

Fermentation. — Lorsque le vin est mis en bouteilles, on dispose celles-ci, pour hâter la fermentation, dans un cellier, dont la température est de 18° environ. À mesure que l'acide carbonique se produit, la pression augmente naturellement dans l'intérieur des bouteilles. Cette pression, si elle n'était que momentanée, pourrait sans danger atteindre 20 à 25 atmosphères, mais à 8 atmosphères, seulement elle ne pourrait être maintenue pendant plusieurs jours sans amener la rupture des bouteilles. C'est pour cela qu'il est indispensable de pouvoir mesurer la pression à l'intérieur des bouteilles, afin d'enlever celles-ci du cellier et les transporter dans des caves dont la température ne dépasse pas 10°. Ce transport se fait ordinairement lorsque la pression est arrivée à 4 atmosphères et demie environ.

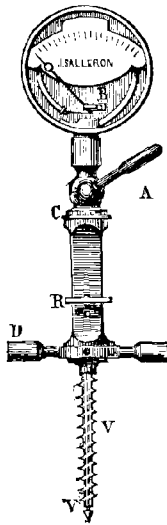


Fig. 237. Aphromètre de Maumené.

Pour constater qu'il en est ainsi, on introduit dans une des bouteilles, au moment du tirage et du sucrage, après avoir brisé la pointe effilée de sa petite branche, un manomètre à air comprimé, sur lequel sont tracées les divisions correspondant à 1, 2, 3, 4... atmosphères. On voit assez distinctement à travers le verre et le liquide le niveau du mercure pour lire sur le manomètre la pression indiquée dans la grande branche. Avec l'*aphromètre* ou *mesure-mousse* imaginé par *Maumené*, l'opération est beaucoup plus facile et en même temps plus exacte. Cet instrument consiste en un manomètre métallique, dont la boîte B (fig. 237) communique par un robinet avec la poignée CD et avec la vis creuse V.

À l'intérieur de celle-ci est logée une tige terminée en dehors de la vis par une tête conique. Cette tête peut être éloignée ou rapprochée de l'orifice V', suivant la

marche imprimée à la tige au moyen de la clef R. La vis creuse constitue ainsi une véritable sonde qu'on peut ouvrir et fermer à volonté. Cette vis étant fermée, on l'introduit à travers le bouchon de la bouteille à essayer, dans la chambre à acide carbonique, on l'ouvre ensuite en faisant descendre la tige et l'on ouvre aussi le robinet. Le gaz pénètre alors, par la vis creuse et la poignée CD, jusque dans le manomètre, qui indique immédiatement la pression intérieure de la bouteille.

FALSIFICATIONS ET ALTÉRATIONS DES VINS.

Généralités. — Parmi les nombreuses falsifications que l'on fait subir aux vins, la *coloration artificielle* et le *mouillage* ou addition d'eau sont certainement les plus fréquentes. Ces deux falsifications sont généralement pratiquées en même temps; l'une est ordinairement la conséquence de l'autre; ainsi le plus souvent on commence par étendre le vin avec de l'eau et ensuite on en rehausse la teinte en y ajoutant des matières colorantes, ou bien on colore artificiellement le vin et, lorsque celui-ci a franchi les limites de l'octroi dans les grandes villes, où le droit d'entrée est très élevé, le débitant le coupe avec de l'eau et obtient ainsi une quantité de liquide beaucoup plus grande que celle sur laquelle il a payé les droits. Les vins ainsi traités perdent naturellement de leur force; c'est pourquoi ils sont soumis à l'opération du *vinage*, qui consiste à y ajouter des alcools de qualité inférieure, mais malgré cela ils manquent complètement des autres éléments qui entrent dans leur composition. Le *suçrage* (addition de sucre) et le *salicylage* (addition d'acide salicylique) des vins, qui se pratiquent ordinairement en même temps, doivent aussi être considérés comme des falsifications; le vin, déjà viné jusqu'à la limite permise de 15°, est additionné de sucre et ensuite d'acide salicylique, qui arrête momentanément la fermentation du sucre ajouté et permet d'entrer sous forme d'eau sucrée de l'alcool, qui est ainsi soustrait aux droits d'octroi; au bout de quinze jours, la fermentation commence et il en résulte un vin, dont la richesse alcoolique s'élève à 20 ou 25° et qui alors supporte une forte addition d'eau. La *glycérine*, employée pour adoucir le vin, lui donne du corps et assure sa conservation sans addition d'alcool; elle sert également à masquer le défaut d'extrait, défaut qui ne peut pas être accusé par la détermination de la densité à l'aide de l'œnobaromètre ou autrement, mais qu'un dosage de la glycérine, effectué d'après l'un des procédés décrits précédemment (p. 875), fait reconnaître immédiatement. Le *coupage* des vins du Midi ou d'Espagne au moyen de *cidre* ou de *poiré* (voy. p. 880¹) et des *piquettes de raisins secs* constitue aussi une fraude, qui est aujourd'hui pratiquée sur une large échelle. Enfin, nous devons également mentionner parmi les falsifications, auxquelles le vin est soumis: le *plâtrage* exagéré (voy. p. 887), l'addition de *litharge* ou de *carbonates alcalins* ou *terreux* (pour combattre l'acescence), d'*alun*, de *sel marin* et d'*acide sulfurique* ou *tartrique* (pour aviver la couleur).

Le vin est quelquefois altéré par la présence de métaux toxiques (*plomb*, *cuivre*, *zinc*), qui n'y ont point été ajoutés avec intention, mais qu'il a pris aux vases dans lesquels il était contenu. On peut aussi y rencontrer de l'*arsenic*,

¹ Voyez aussi BOLLEY, *Manuel d'essais*, 2^e édit. française, p. 847.

provenant de la fuchsine qui a servi à le colorer artificiellement, ainsi que de l'acide sulfureux (voy. p. 891), s'il a subi l'opération du mûtage à l'aide de cet acide.

Mouillage. — Pour reconnaître si un vin a été mouillé, c'est-à-dire étendu d'eau, on détermine le poids de l'extrait d'après l'une des méthodes décrites précédemment (p. 870) et l'on conclut au mouillage lorsque ce poids est notablement inférieur à la moyenne donnée par les vins de même année et de même cépage (voy. p. 869) ou pour les vins de coupage par les mélanges de vins authentiques faits dans les mêmes proportions. Suivant *Ch. Girard*¹, il faut cesser de regarder comme loyal et marchand tout vin de coupage livré par le commerce, dès que sa teneur en extrait, obtenu à l'étuve, s'abaisse au-dessous de 20 gr. par litre et que sa teneur en alcool est inférieure à 10 pour 100 en volume.

Coloration artificielle. — Les principales matières que l'on emploie pour colorer les vins sont les suivantes : la *mauve noire* (*Althea rosea*, variété *nigra*) et la *rose trémière* (*Althea rosea*), les *baies de sureau* et d'*hyèble* (*Sambucus nigra* et *ebulus*), dont le suc, marron très foncé, devient rouge vineux et dont on relève le ton avec de l'acide tartrique ou de l'alun (teinte de Fismes) ; l'extrait des *baies de troène* (*Ligustrum vulgare*), qui communique aux vins une couleur rouge cramoisi, l'extrait des *baies de Portugal* ou *raisin d'Amérique* (peu employé à cause de ses propriétés drastiques), les baies d'*airelle myrtille* (*Vaccinium myrtillus*) servent surtout à colorer les vins blancs ; les décoctions de *bois de Campêche* et de *bois du Brésil*, la *cochenille* et ses dérivés, la *fuchsine*, les *sels de rosaniline*, les *rouges* et les *violetts d'aniline*, substances souvent arsenicales, servent soit seules, soit mélangées à d'autres matières colorantes jaunes ou rouges, et spécialement à des sirops de glucose caramélisés ou à des extraits divers. Les résidus de fuchsine, connus dans le commerce sous le nom de *grenat*, ainsi que le *carmin d'indigo* en pâte, sont aussi très employés pour frauder les vins ; on se sert également, mais beaucoup plus rarement, de l'orcanette, de l'extrait aqueux ou de la décoction de betteraves rouges, de l'orseille, de la safranine et du brun d'aniline. Enfin, suivant *Guichard*, on emploie depuis quelque temps, pour colorer artificiellement les vins, sous le nom de *rouge de Bordeaux*, un dérivé sulfoconjugué, à base de soude, des hydrocarbures du goudron de houille, et une autre matière colorante analogue, mais dans laquelle la soude serait remplacée par l'ammoniaque.

Parmi les nombreuses méthodes² qui ont été proposées pour la recherche des matières colorantes introduites frauduleusement dans les vins, celle de *A. Gautier*³ doit être considérée comme la meilleure. Cette méthode a été résumée par son auteur dans le tableau dichotomique suivant :

Préparation préalable de l'essai. — Au vin à essayer on ajoute 1/10^e de son volume d'un mélange de 1 partie de blanc d'œuf battu et 1,5 partie d'eau, et on agite. Au bout d'une demi-heure on filtre et on ajoute au liquide filtré quelques gouttes de carbonate de sodium, de façon à lui communiquer une teinte vineuse

¹ *Documents sur les falsifications des substances alimentaires*, p. 101.

² Voyez BOLLEY, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^e édit. française, p. 855.

³ *La sophistication des vins*, Paris, 1877.

violacée. Toutes les réactions indiquées dans le tableau, sauf celle de l'indigo, doivent être tentées sur le liquide ainsi préparé. Les titres et les volumes des liqueurs servant de réactifs doivent être pris très rigoureusement.

- | | | |
|---|---|--|
| <p>A. On met à part la liqueur vineuse violacée obtenue après collage. On continue à laver le précipité albumineux, jusqu'à ce que les eaux de lavage coulent incolores. Deux cas peuvent se présenter.</p> | } | <p>a. Le précipité dû au collage et retenu par le filtre reste, après lavage, de couleur vineuse, lilas ou lilas marron. <i>On passe à l'essai B.</i></p> <p>b. Le précipité est bleu violacé ou bleu. On le détache du filtre, on le délaye dans de l'eau et l'on sature <i>avec soin</i> par du carbonate de potassium étendu. On obtient ainsi un mélange de couleur bleu foncé, et après filtration une liqueur bleue. — Une partie du précipité non saturée de carbonate alcalin, bouillie avec de l'alcool, donne une liqueur <i>bleue</i> et non rose. Indigo.</p> |
| <p>B. 2 C. C. de vin suspect collé sont traités par 6 à 8 C. C. d'une solution de carbonate de sodium au 200^{me}.</p> | } | <p>a. Le mélange avec le carbonate vire au lilas ou au violet, quelquefois seulement il prend une teinte vineuse ou violacée. <i>On passe à l'essai C.</i></p> <p>b. Le mélange vire au vert bleuâtre avec ou sans teinte vineuse, très légère. <i>On passe à l'essai L.</i></p> |
| <p>C. On porte à l'ébullition le mélange lilas ou vineux de l'essai répondant aux réactions B a.</p> | } | <p>a. L'essai reste coloré en rose ou lilas vineux. <i>On passe à l'essai D.</i></p> <p>b. Le lilas ou le ton vineux disparaît (il peut être remplacé dans le cas du phytolacca par du marron). <i>On passe à l'essai E.</i></p> |
| <p>D. On traite 4 C. C. du vin collé ayant répondu à l'essai C a par 2 C. C. d'une solution d'alun à 10 pour 100 et 2 C. C. d'une solution à 10 pour 100 de carbonate de sodium cristallisé. On examine la laque insoluble et la liqueur filtrée.</p> | } | <p>a. Laque lilas passant peu à peu au rose roux à l'air. Liqueur filtrée grisâtre avec teinte marron. Le bicarbonate de sodium à 8 pour 100 avive à chaud la teinte rouge. . . Fernambouc.</p> <p>b. Laque vineuse violacée. Liqueur filtrée vert bouteille, brun marron faible, si le campêche était plus abondant. L'ébullition avec le bicarbonate de sodium donne une solution d'un beau violet. Campêche.</p> <p>c. Laque bleuâtre ou bleu-verdâtre légèrement rosée. — Liqueur filtrée lilas. L'ébullition avec le bicarbonate ne fait pas disparaître entièrement cette teinte; l'eau de chaux laisse persister le rose à froid. Cochenille.</p> <p>d. Laque vert-bleuâtre. — Liqueur presque incolore. L'ébullition avec le bicarbonate de sodium fait passer la liqueur au ton thé foncé. Vins naturels de quelques cépages.</p> |
| <p>E. 4 C. C. du vin ayant subi l'essai C b sont traités par 2 C. C. d'alun à 10 pour 100; on ajoute 2 C. C. de carbonate de sodium à 10 pour 100 et l'on filtre.</p> | } | <p>a. La liqueur filtrée est d'un ton lilas ou vineux. <i>On passe à l'essai F.</i></p> <p>b. La liqueur filtrée est vert bouteille ou vert marron. <i>On passe à l'essai G.</i></p> |
| <p>F. 2 C. C. du vin collé sont traités par 1 C. C. de sous-acétate de plomb à 15^o B. On agite, on filtre.</p> | } | <p>a. La liqueur filtrée passe au rose. Phytolacca.</p> <p>b. La liqueur qui filtre passe jaunâtre ou avec une teinte rousse. Betterave fraîche.</p> |
| <p>G. La laque alumineuse obtenue par l'essai E b était</p> | } | <p>a. Bleu foncé. <i>On passe à l'essai H.</i></p> <p>b. Verte, vert rosé ou vert très légèrement bleuâtre. <i>On passe à l'essai I.</i></p> |

H. On prend 2 nouveaux C. C. du vin primitif ayant répondu à l'essai G a, on les traite par 2 C. C. d'une solution de bicarbonate de sodium à 8 pour 100 chargée de gaz carbonique.

I. Après l'essai G b, on traite 5 C. C. du vin collé par quelques gouttes d'eau de baryte en petit excès; on porte à l'ébullition, on laisse refroidir, on agite avec 10 C. C. d'éther acétique. On filtre l'éther, on l'évapore doucement.

K. Un nouvel échantillon du vin suspect est traité suivant B par le carbonate de sodium.

L. Le mélange de vin et de carbonate de sodium provenant de l'essai B b est porté à l'ébullition.

M. On traite le vin ayant répondu à l'essai L b par l'alun et le carbonate de sodium, comme il est dit plus haut en D; on filtre.

N. Du vin collé ayant répondu à l'essai M b, on prend 2 C. C. que l'on mêle avec 3 C. C. d'une solution de borax saturée à 15°.

O. Un échantillon de vin ayant répondu à l'essai N a est traité par l'alun et le carbonate de sodium, comme il est dit en D.

a. La liqueur reste un instant lilas et passe presque aussitôt au gris bleuâtre. Un échantillon nouveau traité comme ci-dessus par le carbonate de sodium et bouilli devient gris sombre verdâtre. Sureau.

b. La liqueur garde une teinte lilas ou marron sale. Le carbonate de sodium employé comme ci-dessus tend à la décolorer Hièble.

a. La liqueur aqueuse provenant de l'évaporation de l'éther devient rose ou violacée, et teint la soie. La soie teinte touchée par HCl concentré se décolore : *fuchsine*; elle passe au violet, au bleu foncé, enfin au vert : *safranine*; elle passe au bleu indigo, puis au jaune feuille-morte : *mauvanine*; elle se décolore difficilement par HCl, blanchit par l'action de l'eau et du zinc à 100° et se recoloré à l'air : *chrysoluidine*. La soie teinte en brun vire au rouge brun par HCl : *brun d'aniline*. . . . Fuchsine et dérivés colorants de la houille.

b. La liqueur d'évaporation de l'éther ne rougit pas, ou sa teinte légère ne se fixe pas sur soie après lavage. On passe à l'essai K.

a. Le mélange verdâtre, vert-bleuâtre (quelquefois très légèrement violacé) tend à se décolorer lorsqu'on le chauffe. Par l'acétate d'aluminium étendu, il reste violet vineux. Vin naturel.

b. Avec les caractères généraux ci-dessus, la liqueur vineuse prend par le borax une couleur vert foncé bleuâtre; par la réaction E, on obtient une laque vert bouteille foncé. Le vin reste rose par l'acétate d'aluminium. . . . Vin teinturier.

c. Le mélange gris-jaunâtre, légèrement violacé le plus souvent, passe à une teinte rousse quand on le chauffe. Par quelques gouttes d'aluminate de potassium, il reste rose. Par l'acétate d'aluminium étendu, il passe au violet bleuâtre. Par le borax il prend une teinte grise avec pointe de lilas. . . . Myrtille.

a. Il se colore en violet ou lilas violet. Campêche.

b. Il tend à se décolorer en passant au jaune verdâtre, au vert sombre ou marron. On passe à l'essai M.

a. La couleur du liquide filtré est lilas. Phytolacca.

b. La liqueur filtrée passe au vert bouteille ou au vert marron. On passe à l'essai N.

a. La liqueur garde une teinte vineuse ou violacée. On passe à l'essai O.

b. La liqueur prend un ton gris-bleuâtre, gris-verdâtre, quelquefois avec une légère pointe de violet. On passe à l'essai P.

a. La laque alumineuse est bleu violacé. Sureau, Hièble.

b. La laque alumineuse est verdâtre ou vert bleuâtre; la liqueur filtrée est vert bouteille clair; un essai par le bicarbonate de sodium, comme en H, passe au jaunâtre sale. Troène.

c. La laque alumineuse est vert cendré ou rosé; la liqueur qui passe est vert bouteille avec pointe de marron ou de rose. Par le bicarbonate de sodium, comme il est dit ci-dessus, l'essai devient gris foncé à chaud. Myrtille.

P. Un échantillon de vin ayant répondu à l'essai *M b* est traité par l'ammoniaque et l'éther comme il est dit en I. }

- a. L'éther étant évaporé, la liqueur qui reste devient rose par l'acide acétique. Fuchsine.
- b. La liqueur ne rosit pas par l'acide acétique. *On passe à l'essai R.*

R. Le vin ayant répondu à l'essai *P b* est traité par son volume d'une solution d'acétate d'aluminium à 2° du pèse-acide Baumé. }

- a. La teinte du mélange reste vineuse : *Myrtille, vin naturel* ; on différencie comme il est dit en K.
- b. La teinte du mélange devient violacée, bleuâtre. *On passe à l'essai S.*

S. Le vin ayant répondu à l'essai *R b* est traité par l'alun et le carbonate de sodium comme en D ; au bout de quelques minutes, on filtre. }

- a. Laque vert clair, légèrement bleutée et rosée, liqueur filtrée vert bouteille clair avec pointe de marron. Par le borax employé comme en N, on obtient une coloration vineuse. Par l'addition de son volume d'ammoniaque (10 pour 100 parties d'eau), on obtient une coloration gris jaunâtre. Myrtille.
- b. Laque verte légèrement bleuâtre, sans rose. Liqueur filtrée vert bouteille sans marron. Par le borax, employé comme ci-dessus, liqueur gris bleu verdâtre. Par addition d'ammoniaque, comme il vient d'être dit, coloration vert bouteille sombre. Mauve noire.

Quelques substances se trouvent à dessein inscrites plusieurs fois dans le tableau précédent. Il peut en effet arriver ou bien que la couleur ajoutée n'existe dans le vin qu'en très faible proportion, ou bien que, la nature du cépage variant, les réactions de la substance étrangère varient elles-mêmes légèrement ou soient difficiles à observer. Dans ce cas, les substances restées douteuses reparaissent dans divers points du tableau, où de nouvelles réactions permettent de les différencier sûrement (*A. Gautier*).

Recherche spéciale de la fuchsine et de quelques autres dérivés de la houille. — Suivant *Marty*, tout les procédés proposés pour la recherche de la fuchsine peuvent se réduire à deux : 1° Procédé de *Roméi* : extraction directe de la fuchsine par l'alcool amylique ; 2° Procédé de *Falières*, modifié par *Jacquemin, Ritter, Bouillon, Girard, Fordos*, etc. : décomposition préalable de la fuchsine au moyen de l'ammoniaque ou de l'hydroxyde de baryum ; dissolution et extraction de la rosaniline, à l'aide de l'éther ordinaire ou acétique, de la benzine ou du chloroforme, et fixation de la matière colorante sur une fibre végétale azotée. *Marty* recommande le premier procédé comme essai préalable facile et tout à fait suffisant pour le commerce, et le second comme procédé de laboratoire ou d'expertise judiciaire.

Procédé de Roméi. — Comme l'alcool amylique peut aussi, indépendamment de la fuchsine, enlever au vin deux autres matières colorantes, l'*orseille* et l'*acide rosolique*, il faut, suivant *Marty*, opérer comme il suit :

On verse dans un ballon 50 C. C. du vin à essayer, on ajoute 10 C. C. de sous-acétate de plomb liquide à 1,320 de densité, on chauffe sans porter à l'ébullition et l'on filtre. Lorsque le liquide est presque refroidi, on ajoute 10 gouttes d'acide acétique et 10 C. C. d'alcool amylique, puis on agite vivement. Par le repos, l'alcool amylique se rassemble à la partie inférieure, et il est incolore, si le vin est pur ; rose ou rouge cerise, si le vin renferme de la fuchsine ; jaune si le vin contient de l'acide rosolique ; rose ou rouge violacé, si le vin renferme de

l'orseille. On décante alors, à l'aide d'une pipette, une portion de l'alcool amylique ainsi coloré, on la verse dans un tube à essais, puis on y ajoute son volume d'une solution ammoniacale faible, et l'on agite : Si l'alcool amylique se décolore sans colorer l'eau ammoniacale, on a affaire à de la *fuchsine* ; si l'alcool amylique se décolore, mais si en même temps l'eau ammoniacale devient *rouge violacé*, c'est de l'*acide rosolique*, et si elle devient *bleu violet*, c'est de l'*orseille*.



Fig. 258.
Appareil pour la
recherche
de la fuchsine
dans le vin.

Procédé de Falières modifié par Jacquemin et Ritter. — On évapore à moitié dans une capsule en porcelaine 30 C. C. de vin. On laisse refroidir le résidu et on le verse dans une burette à robinet (fig. 258) jusqu'au trait A, puis on ajoute de l'ammoniaque jusqu'au trait supérieur B, on agite vivement le mélange et on y verse 12 C. C. d'éther par petites portions et en agitant. Certains vins donnent naissance à une gelée qui se sépare difficilement ; il suffit pour la faire tomber d'ajouter une nouvelle quantité d'éther à la surface, sans remuer. On ferme alors le tube avec le doigt et on le retourne à plusieurs reprises, de façon à bien mélanger son contenu ; on le place alors verticalement et on le laisse immobile jusqu'à ce que l'éther, tenant en dissolution la fuchsine ammoniacale, soit monté à la surface. Lorsqu'il en est ainsi, on ouvre le robinet du tube et on laisse écouler le vin sans le recueillir, ainsi qu'une petite quantité du liquide surnageant, afin

d'être bien sûr que sa séparation est complète ; on ferme le robinet, et on agite l'éther à deux reprises avec de l'eau distillée, qu'on écoule comme le vin ; enfin, on recueille l'éther lui-même dans le vase G, on y ajoute quelques gouttes d'acide

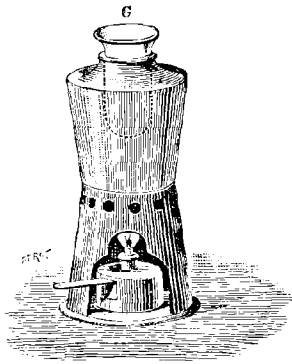


Fig. 259. Bain-marie.

acétique et deux brins de soie floche ou de laine blanche à broder de 2 ou 3 cm. de longueur. Il ne reste plus maintenant qu'à évaporer l'éther ; à cet effet, on fait chauffer l'eau du bain-marie représenté par la figure 259, et quand elle est suffisamment chaude pour que la main ne puisse pas en supporter le contact, on éteint la lampe et on plonge dans l'eau chaude le godet G. Lorsque l'éther est en majeure partie évaporé, on voit la laine se teindre en rouge ou rose plus ou moins foncé, suivant la quantité de fuchsine contenue dans le vin. Ce procédé permet de découvrir jusqu'à 5/100 de milligramme de fuchsine dans 1 litre de vin, soit 1/20 000 000, et on peut le rendre encore plus sensible en substituant à l'ammoniaque, comme le fait *Bouilhon*, de l'hydroxyde de

baryum, ce qui permet de retrouver jusqu'à 1/100 000 000 de la matière colorante.

Ch. Girard remplace l'éther ordinaire par l'éther acétique, *Fordos* par le chloroforme. Le procédé de *Fordos* est très rapide : On mélange dans un tube à essais 10 C. C. du vin suspect avec 10 gouttes d'ammoniaque et 10 C. C. de chloroforme, en agitant *doucement*. On verse le mélange dans un petit entonnoir à robinet ; au

bout de quelques instants, le chloroforme s'est rassemblé au fond de l'entonnoir, et, ouvrant le robinet, on le fait écouler dans une petite capsule en porcelaine contenant deux brins de soie floche; on ajoute quelques gouttes d'eau; on évapore au bain-marie et on retrouve la soie teinte par la matière colorante.

Les substances vendues pour colorer les vins sous les noms de *colorine*, de *caramel*, de *purpurine*, de *scarlatine*, etc., ou tout simplement de liqueurs colorantes de tel ou tel fabricant, sont des liquides sirupeux composés de glucose et de dextrine colorés avec des résidus de fuchsine et pouvant contenir les bases les plus diverses, telles que la mauvaniline, les différents violets, la chrysoluidine, la safranine, le brun d'aniline, etc. Ces matières ne peuvent pas être découvertes à l'aide des méthodes indiquées pour la fuchsine; pour leur recherche et leur distinction, il faut procéder de la manière suivante, d'après *Ch. Girard*: On prend 150 gr. de vin, que l'on sature par un léger excès d'eau de baryte, on filtre et on ajoute 25 à 30 C. C. d'éther acétique ou d'alcool amylique; on décante l'éther ou l'alcool amylique et on évapore rapidement en présence d'un fil de laine ou de trois ou quatre fils de soie, qui se colorent en rouge. On verse sur les fils quelques gouttes d'alcool concentré; la *rosaniline* se décolore et donne une teinte feuille morte, que l'eau en excès ramène à sa teinte primitive. La *safranine* passe au vert clair et, par un lavage à l'eau, elle reprend également sa couleur première. Les *violets solubles dans l'eau* donnent avec le même réactif une coloration violette. La *mauvaniline* fournit avec l'acide chlorhydrique une nuance d'abord bleu indigo, puis jaune; l'eau fait virer la solution au violet rouge. La *chrysoluidine* se reconnaît en faisant bouillir la solution ou le tissu teint avec un peu de poudre de zinc; les bases donnent des dérivés incolores, tandis que celui produit par la chrysoluidine reparait au contact de l'air. Le *brun d'aniline* ou *brun de phénylène-diamine* se fixe directement sur le tissu avec une couleur jaune rouge; au contact de l'air et avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu, la nuance vive au brun rouge foncé. Enfin, pour distinguer la rosaniline et les autres matières similaires d'avec la cochenille, il suffit, d'après *Girard*, de verser quelques gouttes d'hydrosulfure de sodium; les sels de rosaniline sont entièrement décolorés, tandis que la teinte rose de la cochenille n'est détruite que très lentement.

Vinage. — Le vinage ne peut être constaté avec certitude que sur les vins, dont la richesse alcoolique, abaissée par le mouillage, a été ensuite relevée au moyen d'alcool. Il suffit pour cela de déterminer la teneur en extrait et en alcool, parce que l'addition de l'eau et de l'alcool a pour conséquence une diminution relative de la quantité de l'extrait. Un vin naturel renferme en moyenne 19,50 pour 100 d'extrait desséché à 100° (voy. p. 869); si par conséquent on trouve que le vin soumis à l'essai n'en renferme par exemple que 15,50 pour 100 et que sa richesse alcoolique est dans les conditions normales (10,5 pour 100, par exemple), il est évident que l'on a affaire à un vin dont la teneur en alcool a été augmentée par addition de ce liquide. En effet, d'après la proportion :

$$19,50 : 15,50 = 100 : x, \text{ d'où } x = 69,23,$$

le poids d'extrait trouvé ne correspond qu'à 69,23 de vin, au lieu de 100, et 69,23 de vin à 10,5 pour 100 d'alcool ne renfermeraient que 7,27 de ce dernier. Si maintenant on retranche 7,27 de 10,50, la différence 3,23 représente la

quantité d'alcool ajoutée à 69,25 du vin, c'est-à-dire que le vin dont il s'agit a été mélangé avec 4,68 pour 100 d'alcool. En outre, si l'on ajoute 3,23 à 69,25 et si l'on retranche de 100 la somme 72,55, on obtient comme différence le nombre 27,45 qui représente la proportion d'eau employée pour le mouillage.

Le vinage étant ordinairement effectué au moyen d'alcools inférieurs de betteraves, de grains ou de pommes de terre, on pourra reconnaître dans le produit de la distillation du vin la présence d'alcools autres que l'alcool éthylique (voy. Chap. XVI, *Alcool*).

Sucrage. — Le sucrage est ordinairement effectué au moyen de glucose ou sucre de fécule, dont la pureté laisse beaucoup à désirer ; en effet, ce produit renferme souvent 12 à 15 et même 20 pour 100 de substances non fermentescibles, qui viennent augmenter le poids de l'extrait sec et masquer l'addition d'eau, que la faiblesse de ce poids eût révélée à l'expert. En outre, la fermentation du glucose donne naissance à une certaine proportion d'alcool amylique, beaucoup plus nuisible à la santé que l'alcool vinique, dont on pourra rechercher la présence dans le produit de la distillation (voy. Chap. XVI, *Alcool*).

Neubauer a étudié les impuretés du sucre de fécule ; il a constaté qu'elles sont douces d'un pouvoir rotatoire à droite plus fort que celui du glucose, que l'acétate de plomb ne les précipite pas, qu'elles ne réduisent que très faiblement la liqueur alcaline de cuivre, qu'elles ne fermentent pas au contact de la levure de bière, mais que l'acide sulfurique étendu les transforme à la longue en sucre fermentescible. Leur pouvoir rotatoire vers la droite, qui est supérieur à 78°, a fourni à *Neubauer* un moyen de reconnaître si un vin a subi l'addition de sucre de fécule, et partant de cette donnée, que les matières dextrogyres non fermentescibles des vins glucosés sont pour la plupart solubles dans l'alcool et précipitables seulement par l'éther, tandis que la matière dextrogyre la plus abondante dans le vin naturel est précipitable par l'alcool, il a imaginé la méthode suivante pour la séparation de ces substances :

On évapore 250 C. C. de vin jusqu'au point de la cristallisation des sels, puis on étend l'eau mère avec un peu d'eau, on la décolore avec le noir animal et on l'évapore à consistance sirupeuse. Le résidu est ensuite broyé avec une quantité suffisante d'alcool à 90° et l'alcool est séparé par décantation du précipité visqueux ou pulvérulent (la solution aqueuse de ce précipité est dextrogyre). Cela fait, on évapore au quart la solution alcoolique et on y ajoute, peu à peu et en agitant, 4 à 6 volumes d'éther ; on abandonne le mélange au repos et il se forme bientôt deux couches ; on sépare la couche inférieure aqueuse, on l'étend avec de l'eau, puis on la chauffe au bain-marie pour en expulser l'éther et, après l'avoir décolorée par le noir animal, on l'amène à un volume déterminé, 50 C. C. par exemple. Le liquide ainsi obtenu avec un vin naturel n'imprime au plan de polarisation qu'une rotation très faible ou nulle ; mais lorsqu'il s'agit de vin glucosé, il dévie au contraire fortement à droite et évidemment d'autant plus que le pouvoir rotatoire du vin primitif était plus considérable. Pour des vins qui, avant l'addition de glucose, déviaient de + 0,5 à 1° (saccharimètre *Laurent*, division en 360° ; voy. p. 696), la rotation de la solution aqueuse séparée par l'éther s'éleva de 2,6 à 7°. Lorsqu'on a affaire à des vins blancs peu colorés, on peut les examiner directement au polarimètre.

Lorsque le vin a été sucré au moyen du sucre de canne et ensuite mouillé, le poids de l'extrait est toujours inférieur à celui du vin normal, si le sucre ajouté a été complètement détruit par la fermentation. Mais cette différence ne peut fournir que des indications tout à fait incertaines, et, il faut bien le dire, on ne possède pas de moyen pour caractériser d'une manière précise cette falsification. Cependant, il peut arriver qu'après l'inversion du sucre de canne le glucose seul fermente et que la lévulose demeure inaltérée; dans ce cas le vin dévie fortement à gauche le plan de la lumière polarisée.

Pour le dosage du sucre non décomposé par la fermentation, voyez page 877.

Coupage avec du vin de raisin sec. — Les vins ordinaires ne dévient pas la lumière polarisée ou donnent une légère déviation à droite, tandis que les piquettes de raisin sec ¹, qui renferment une notable proportion d'un sucre reducteur analogue à la lévulose, dévient fortement à gauche. L'examen du vin au polarimètre peut, par conséquent, faire découvrir la fraude. A cet effet, on peut, suivant *Ch. Girard* ², simplement décolorer le vin, puis l'évaporer au dixième de son volume et polariser le liquide filtré; on obtient dans ces conditions, si l'on a affaire à un coupage avec du vin de raisin sec, une déviation à gauche de 1,4 à 1,7° au saccharimètre *Laurent* (division en 360°). Le procédé suivant, également dû à *Ch. Girard*, donne de meilleurs résultats : On fait fermenter complètement 500 C. C. de vin, en y semant un peu de levure de bière, et l'exposant à une température de 50° environ. La fermentation terminée, on filtre et on verse le liquide filtré dans un dialyseur, dont on renouvelle l'eau deux fois par jour. Au bout de quelques jours, l'eau du vase extérieur ne se charge plus d'aucun principe agissant sur la lumière polarisée; on cesse alors la dialyse. On décante le résidu de celle-ci dans une capsule avec l'eau qui a servi à laver le dialyseur; on ajoute de la craie et on fait bouillir, jusqu'à ce que le liquide bleuisse le tournesol. On évapore ensuite au bain-marie, en remuant fréquemment quand la masse commence à devenir pâteuse. La dessiccation achevée, on écrase le résidu avec un pilon et on l'arrose avec 50 C. C. d'alcool absolu, on agite afin de hâter la dissolution, puis on filtre; on épuise le résidu encore deux fois par 25 C. C. d'alcool; on réunit les solutions alcooliques, on les décolore avec du noir animal et après filtration, on les évapore au bain-marie. Le nouveau résidu ainsi obtenu est repris par 50 C. C. d'eau et la solution examinée au polarimètre. On observe alors une forte déviation à gauche, si l'on a affaire un coupage avec du vin de raisin sec.

Salicylage. — Pour rechercher l'acide salicylique, on met à profit la propriété qu'il possède de se colorer en violet au contact du perchlorure de fer; la réaction est très nette et très sensible. On procède de la manière suivante :

¹ Les vins de raisins secs renferment 8 à 10 gr. par litre de sucre réducteur; le poids de leur extrait sec est d'environ 1/3 plus élevé que celui du vin naturel (50 à 55 et même 59 gr. par litre); ils contiennent une proportion de gomme dextrogyre qui peut s'élever jusqu'à 2 gr. par litre, enfin leur teneur en crème de tartre varie de 1,50 à 2,58 gr. par litre (*Reboul*, *Journal de pharmacie et de chimie*, 1880, t. II, p. 175 et 201). A cause de sa grande richesse en extrait sec, la piquette de raisin sec constitue le liquide le plus convenable pour étendre le vin, sans diminuer, comme le fait le mouillage, la teneur en extrait; mais le sucre lévogyre que l'on a découvert dans ce liquide a rendu la falsification facile à déceler.

² *Documents sur les falsifications*, etc., p. 107.

Dans un tube à robinet semblable à celui dont on se sert pour la recherche de la fuchsine (fig. 238, p. 906), on verse jusqu'au trait A le vin suspect, on ajoute deux gouttes d'acide chlorhydrique pour mettre l'acide salicylique en liberté, on agite par retournement après avoir bouché le tube avec le doigt; on verse ensuite par-dessus le vin de l'éther sulfurique jusqu'au trait B, on mélange en retournant le tube à plusieurs reprises, puis on place ce dernier verticalement et on le laisse immobile jusqu'à ce que l'éther, séparé du vin et tenant l'acide salicylique en dissolution, soit monté à la surface. Lorsqu'il en est ainsi, on laisse écouler le vin sans le recueillir, ainsi qu'une petite quantité de l'éther surnageant, afin d'être bien sûr que la séparation des deux liquides est complète; on ferme le robinet, puis on lave l'éther avec de l'eau distillée, on décante l'eau comme il a été dit pour le vin et enfin on laisse écouler l'éther à son tour, mais en le recevant dans le petit godet de verre G, où on l'évapore sur le bain-marie (fig. 239, p. 906), d'après les indications données à propos de la fuchsine (voy. p. 906). Lorsque l'éther s'est volatilisé, on redissout l'acide salicylique, qui a cristallisé au fond du vase, en versant dans ce dernier de l'eau distillée jusqu'au trait C. Il ne reste plus maintenant qu'à constater la présence de l'acide salicylique dans la solution : à cet effet on verse dans celle-ci deux ou trois gouttes d'une solution de perchlorure de fer (préparée en étendant à 100 C. C., avec de l'eau distillée, 2 C. C. de perchlorure à 30° B.); si le vin renferme de l'acide salicylique, le liquide prend immédiatement une belle coloration violette, d'autant plus intense que la proportion de l'acide est plus grande. On peut découvrir de cette façon jusqu'à 0,01 gr. d'acide salicylique dans 1 litre de vin. — Il arrive quelquefois que l'éther dissout en même temps que l'acide salicylique une certaine quantité de tannin et de matières extractives et colorantes, qui nuisent à la netteté de la réaction. Le meilleur moyen pour éviter cet inconvénient consiste, d'après *Ch. Girard*, à traiter préalablement le vin par une solution d'albumine ou de gélatine, qui précipite, en même temps que le tannin, la plupart des matières colorantes et extractives.

*Ch. Girard*¹ décrit de la manière suivante un procédé tout à fait convenable pour le dosage de l'acide salicylique : On prend 100 C. C. de vin ou le résidu de leur évaporation dans le vide, on acidifie par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on épuise à trois reprises, en agitant chaque fois avec 50 C. C. d'éther parfaitement pur (on évite l'émulsion qui se produit quelquefois en ajoutant quelques gouttes d'alcool). Après avoir décanté avec soin, on réunit les solutions éthérées et on les laisse évaporer spontanément, à l'abri des vapeurs acides. Tout l'acide salicylique, encore mélangé avec quelques matières étrangères, se trouve contenu dans le résidu de cette évaporation. On chauffe pendant une heure à 80 ou 100°, afin d'expulser les traces d'acides volatils, puis on reprend le résidu sec. par 150 C. C. de benzine parfaitement neutre, qui ne dissout que l'acide salicylique, on laisse en contact pendant vingt-quatre heures, on décante avec soin et on lave le résidu avec 50 C. C. de benzine. On ajoute ensuite de l'alcool absolu pour compléter un volume de 500 C. C., puis on titre un volume mesuré de ce liquide au moyen d'une solution de soude, dont la

¹ *Documents sur les falsifications*, p. 112.

valeur chimique a été préalablement déterminée avec une solution d'acide salicylique de richesse connue.

Recherche de l'arsenic et des métaux toxiques. — La meilleure méthode à suivre est celle de *A. Millon* : On évapore une certaine quantité de vin à consistance d'extrait, on traite le résidu par l'acide sulfurique pur, puis on verse sur le mélange de l'acide azotique pur par petites portions et on élève peu à peu la température. On continue à chauffer jusqu'à l'apparition de vapeurs d'acide sulfurique et on ajoute encore un peu d'acide azotique. Le liquide, qui était devenu très foncé, se décolore, mais en chauffant de nouveau, il redevient noirâtre, et lorsque de nouvelles additions d'acide azotique ne produisent plus ni coloration ni décoloration, on chasse l'excès d'acide azotique en élevant la température, jusqu'à ce qu'il se produise des vapeurs blanches d'acide sulfurique. Le résidu ainsi obtenu contient, en présence d'un excès du dernier acide, tous les sels minéraux du vin, et on y recherche l'arsenic et les métaux toxiques d'après les procédés analytiques ordinaires.

Recherche de l'acide sulfurique et de l'acide tartrique libres. — Pour rechercher l'*acide sulfurique*, on ajoute au vin son volume d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther, puis on agite pendant longtemps et on filtre au bout de vingt-quatre heures, afin de séparer tous les sels du vin qui se sont précipités; le liquide filtré est évaporé à une basse température et traité par une solution de chlorure de baryum, qui donne un précipité blanc, si le vin essayé contenait de l'acide sulfurique (*Ph. Martin*). Voyez aussi Chap. XVII, Vinaigre.

Pour trouver l'*acide tartrique libre*, on épuise l'extrait du vin par l'alcool, qui dissout cet acide, on évapore la solution alcoolique, on reprend le résidu par un peu d'eau et l'on verse dans la liqueur une solution d'acétate de potassium et quelques gouttes d'acide acétique; si le vin renfermait de l'acide tartrique ajouté frauduleusement, il se forme un précipité qui, redissous dans un peu d'eau, doit être de nouveau précipité par l'eau de chaux, et le tartrate de calcium ainsi produit, doit être soluble dans le chlorure d'ammonium (*Ch. Girard*). Si l'on veut doser l'acide tartrique libre, qui ne se trouve qu'en très faible quantité dans les vins naturels, on procède comme il a été dit page 880.

Recherche de la litharge, de l'alun et des carbonates alcalins et terreux. — La *litharge* ajoutée au vin se transforme peu à peu en acétate de plomb, dont on reconnaîtra la présence dans le vin décoloré et additionné d'acide tartrique au moyen de l'hydrogène sulfuré (précipité noir).

Pour rechercher l'*alun* (qui est souvent ajouté sous forme de teinte de Fismes), on acidule le vin par l'acide acétique, on précipite par un léger excès d'acétate neutre de plomb, on laisse reposer et l'on filtre; on précipite le plomb en excès dans la liqueur filtrée au moyen d'acide sulfurique étendu, on filtre de nouveau et l'on traite la liqueur filtrée par la potasse, qui donne naissance à un précipité d'alumine (mêlée avec un peu d'oxyde de fer), si le vin soumis à l'essai a été additionné d'alun. — On peut, en dosant l'alumine dans la cendre du vin, d'après les méthodes analytiques ordinaires, déterminer la proportion de l'alun, sachant que le vin contient en moyenne, d'après *Louvel*, 0,05 gr. d'alumine par litre; le poids de l'alumine trouvée, multiplié par 9,237, donne la quantité de l'alun.

Les vins aigres qui ont été traités par du *carbonate de potassium*, de *sodium* ou de *calcium* renferment, sous forme d'acétate, une certaine quantité de ces métaux, dont on peut reconnaître la présence en procédant comme il suit : On évapore à sec le vin préalablement décoloré avec du noir animal purifié et on traite le résidu par trois fois son volume d'alcool, qui dissout les acétates de potassium, de sodium ou de calcium et laisse les sels naturels du vin. Il ne reste plus maintenant qu'à évaporer à siccité la solution alcoolique, puis à redissoudre le résidu dans l'eau distillée, afin de rechercher, par les méthodes analytiques ordinaires, à quel acétate on a affaire.

RÉSIDUS DE LA PRÉPARATION DU VIN¹.

Les résidus de la préparation du vin se composent du *marc* (rafles, pellicules et pépins des baies), de la *lie* et du *tartre* qui se déposent dans les tonneaux. De la lie on extrait du tartre brut au moyen d'un traitement par l'eau bouillante, suivi de cristallisation, en faisant quelquefois précéder ce traitement d'une distillation en vue de la préparation de l'eau-de-vie de lie.

Tartre brut. — Le *tartre brut* (celui qui se dépose sur les parois des tonneaux, de même que celui que l'on extrait des lies) est employé pour la préparation du bitartrate de potassium ou crème de tartre et de l'acide tartrique. L'élément le plus important du tartre brut est le bitartrate de potassium (67 à 92 p. 100), à côté duquel se trouve presque toujours une certaine quantité de tartrate de calcium, dont la proportion peut, lorsque le vin a été plâtré, s'élever jusqu'à 46 p. 100 (celle du bitartrate de potassium descend alors à 25 ou 30 p. 100)². On rencontre en outre dans le tartre brut des particules de lie et de matière colorante, des fragments de bois, quelquefois du soufre (provenant du soufrage des tonneaux), du plâtre (quand les vins ont été plâtrés), du sable, de l'argile, du carbonate de calcium.

Essai du tartre brut. — Comme la valeur de cette matière varie avec sa teneur en acide tartrique et par conséquent en bitartrate de potassium et en tartrate de calcium, et comme en outre la quantité des substances à employer pour la décomposition de la crème de tartre dans les fabriques d'acide tartrique dépend de la richesse en ce dernier corps, il est nécessaire de soumettre le tartre brut à un essai préalable, que l'on peut effectuer de la manière suivante³ :

1° On fait bouillir le tartre avec de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, on filtre, on lave avec de l'eau bouillante et un peu d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. Il reste un résidu qui peut être formé par du sable, de l'argile, du soufre, des fragments de bois, des particules de lie. On détermine le poids de ce résidu bien desséché et on l'examine à la loupe. Si on le chauffe au rouge, le sable et l'argile restent, le soufre, les particules de bois et de lie brûlent ; le soufre se reconnaît facilement à l'odeur qui se dégage pendant cette opération.

¹ Voy. R. WAGNER et L. GAUTIER, *Nouveau Traité de chimie industrielle*, 2^e édit. française, t. II, p. 206 et 359.

² Voy. R. WAGNER et L. GAUTIER, *loc. cit.*, p. 359.

³ P. BOLLEV, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^e édit. française, p. 226; voy. aussi R. WARRINGTON, in *Moniteur scientifique*, 1876, p. 586.

2° a. On chauffe au rouge une quantité pesée de tartre, on épuise le résidu avec de l'eau, on arrose la partie insoluble avec de l'acide azotique normal et enfin on titre avec une lessive normale de soude; on connaît de cette façon la quantité totale du carbonate de calcium, et dans cette quantité se trouve comprise la proportion de sel calcaire qui existait sous forme de tartrate, de même que celle qui était primitivement à l'état de carbonate de calcium. b. Pour déterminer ce dernier, la méthode la plus simple consiste à doser l'acide carbonique (voy. p. 716); on calcule le carbonate de calcium qui correspond à cet acide et on le retranche de la quantité totale trouvée précédemment. On détermine le tartrate de calcium au moyen de l'équation $x = \frac{150 \times \text{CaCO}_3 \text{ restant}}{50}$, dans laquelle 150 est l'équivalent du tartrate de calcium, 50 celui du carbonate de calcium et x la quantité de tartrate de calcium cherchée.

3° On dissout le tartre dans l'acide chlorhydrique étendu, on filtre et on ajoute de l'oxalate et de l'hydroxyde d'ammonium; toute la chaux est ainsi précipitée sous forme d'oxalate, que cette base se trouve dans le tartre essayé à l'état de sulfate, de tartrate ou de carbonate. En retranchant le carbonate calcaire dosé précédemment (2° a) de l'oxalate de calcium transformé en carbonate par calcination, on obtient sous forme de carbonate de calcium la quantité qui se trouvait à l'état de sulfate; les équivalents de ces deux corps sont entre eux comme 50 : 95. (Le précipité, que produit le chlorure de baryum dans la solution chlorhydrique du tartre, ne suffit pas pour permettre de conclure que le tartre contient du sulfate de calcium, parce que le jus des raisins renferme aussi des sulfates; c'est pour cela que, si l'on dose l'acide sulfurique pour déduire de la proportion de ce corps celle du sulfate de calcium, on obtient une quantité un peu trop grande de ce dernier sel.)

Dans la solution obtenue en traitant par l'eau le résidu de la calcination du tartre (2° a), se trouve, transformée en carbonate, la potasse qui existait dans le tartre sous forme de tartrate. En titrant ce liquide avec un volume connu et en excès d'acide azotique normal, puis en déterminant le volume d'acide non saturé, on peut arriver à connaître le carbonate de potassium. L'équivalent de ce dernier corps étant à celui du bitartrate de potassium comme 69 : 180, il est facile de calculer la richesse du tartre essayé en *bitartrate de potassium*.

De la quantité du tartrate de calcium et du bitartrate de potassium, déterminée comme il vient d'être dit, on peut déduire avec facilité la proportion d'acide tartrique : 100 de bitartrate de potassium correspondent à 74,9 d'acide tartrique cristallisé et 100 de tartrate de calcium à 57,67 du même acide.

Dans le commerce on se sert encore quelquefois, pour l'essai des tartres, d'un ancien procédé, dit *essai à la casserole* : On dissout un poids déterminé de tartre dans un litre d'eau bouillante, on laisse déposer pendant deux minutes, puis on décante tout le liquide clair dans un vase où on le laisse refroidir pendant six heures; au bout de ce temps la crème de tartre a cristallisé; on décante l'eau mère, puis on lave les cristaux avec un litre d'eau, on les dessèche et on les pèse. On ajoute au poids trouvé une quantité de crème de tartre correspondant au volume d'eau employé, afin de tenir compte du bitartrate de potassium qui est resté dissous. Ce procédé ne peut, on le comprend, donner des résultats utiles.

CHAPITRE XVI

ALCOOL (et LEVURE PRESSÉE)

Généralités. — Les *matières premières* de la fabrication de l'alcool que l'on a à essayer sont : 1° les betteraves à sucre, 2° la mélasse, 3° les pommes de terre, 4° les grains et 5° le malt. Parmi ces matières, les premières produisent l'alcool et la dernière le ferment ou levure.

Pendant le cours de la *fabrication* on essaye également, mais pas régulièrement, les substances alcooligènes, les produits de la décomposition (alcool, acide, diastase), ainsi que la levure. L'examen microscopique des moûts offre quelquefois de l'importance.

Parmi les *produits*, on essaye l'alcool au point de vue de sa force et de sa pureté, la levure pressée au point de vue de son action comme ferment, les vinasses au point de vue de leur valeur comme aliment pour le bétail et parfois de leur teneur en alcool.

Matières premières. I. Substances alcooligènes. — On détermine surtout le *sucre de canne* dans les betteraves et la mélasse, la *fécule* et l'*amidon* dans les pommes de terre et les grains.

1. *Betteraves*; voy. Chap. XIII, Sucre de betteraves, p. 702.

2. *Mélasse.* — La mélasse est achetée à la densité, déterminée au moyen de l'aréomètre de Baumé (voy. Chap. XIII, Sucre de betteraves, p. 782). La *teneur en sucre* est déterminée par fermentation. Dans ce but, on étend 100 gr. de mélasse à 1 litre, on acidifie légèrement 500 C. C. du liquide avec de l'acide tartrique et l'on fait fermenter à la température de 50° en ajoutant 25 gr. de bonne levure pressée, exempte d'amidon. La fermentation terminée (en deux jours), on détermine par distillation l'alcool ainsi formé (voy. plus loin). 1 gr. de sucre de canne en fermentant complètement dégage 0,5 gr. d'acide carbonique; on peut par conséquent éviter le dosage de l'alcool en effectuant la fermentation dans un ballon fermé par un tube à chlorure de calcium et pesé, et déterminant la perte de poids résultant de l'acide carbonique dégagé (voy. p. 652).

Lorsque, comme cela arrive quelquefois, les *mélasses fermentent difficilement*, cela tient, suivant *Maerker* et *Neale*¹, à ce qu'elles renferment des acides gras volatils (acides butyrique et formique) ou de l'acide azoteux.

[Pour rechercher les acides gras volatils, on mélange la mélasse étendue d'eau avec un excès d'acide sulfurique et l'on distille, en faisant bouillir vivement, la moitié environ du

¹ *Wagner*, Jahresbericht der chem. Technologie, 1879, p. 898.

volume du liquide. Dans le produit de la distillation, on reconnaît l'acide butyrique à son odeur caractéristique, l'acide formique à son action réductrice sur une solution alcaline d'argent. Si l'on veut doser les acides volatils, on neutralise le liquide distillé avec de l'eau de chaux ou de baryte, on sépare la chaux ou la baryte en excès en faisant passer dans la liqueur chauffée un courant d'acide carbonique, on filtre, on évapore à siccité dans une capsule en platine et l'on pèse après dessiccation à 100°. On chauffe ensuite le résidu au rouge jusqu'à destruction de la matière organique et enfin assez vivement pour qu'il ne reste plus que de la chaux ou de la baryte caustiques. On retranche ce résidu de celui obtenu à 100° et l'on obtient ainsi la proportion des acides organiques qui se trouvaient combinés avec la chaux ou la baryte. D'après les expériences de *Neale*, des mélasses fermentant difficilement contenaient plus de 1 pour 100 d'acides gras volatils, tandis que des mélasses fermentant bien n'en renfermaient pas du tout ou pas plus de 0,5 pour 100. On reconnaît la présence de l'acide azoteux à la coloration bleue que prend l'empois d'amidon ioduré lorsqu'on le met en contact avec la mélasse additionnée d'une quantité d'acide plus suffisante pour détruire son alcalinité. L'acide azoteux est encore plus nuisible que les acides gras volatils et il doit pour cette raison être recherché avec beaucoup de soin.

Cependant les acides gras volatils et l'acide azoteux n'entravent la fermentation que quand ils sont à l'état libre. En essayant une mélasse, on peut par conséquent être facilement induit en erreur, lorsque, ayant été par hasard exactement neutralisée, la substance est mise en fermentation avec de la levure. Dans ces conditions, une mauvaise mélasse fermentera bien, tandis que sa difficulté à fermenter se manifestera d'une manière évidente si l'on a ajouté un excès d'acide lors de la neutralisation. C'est pourquoi il est nécessaire d'acidifier assez fortement les mélasses soumises à l'essai, de façon à pouvoir être certain d'avoir mis en liberté toutes les substances nuisibles à la fermentation. A cet effet, *Maerker* procède de la manière suivante : Il neutralise d'abord exactement avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique et il ajoute ensuite par litre 5 C. C. du même acide à 20 pour 100; cette quantité est suffisante pour tous les cas, sans que cependant elle nuise à la fermentation des mélasses normales. En outre, il ne faut pas trop étendre les mélasses à essayer, parce que les substances qui entravent la fermentation perdent leur activité dans des liqueurs très diluées, et des mélasses non fermentescibles, mises en levain après avoir été étendues, peuvent très bien fermenter. Dans les expériences effectuées par *Neale*, les solutions n'avaient jamais moins de 12° B.

Quelquefois les mélasses suspectes ne sont pas absolument infermentescibles, mais elles fermentent si lentement, qu'on ne peut en extraire la quantité d'alcool désirée qu'en un temps beaucoup plus long qu'avec les mélasses normales. *Maerker* et *Neale* ont construit un appareil particulier¹, qui permet de mesurer le degré de lenteur de la fermentation de ces mélasses.]

5. *Pommes de terre.* — Pour déterminer la teneur en fécule, on transforme celle-ci en dextrose, que l'on dose ensuite au moyen de la liqueur de *Fehling*, ou bien on se sert de la méthode par le poids spécifique. Cette dernière méthode est en général suffisamment exacte pour la pratique; cependant il peut y avoir entre les résultats qu'elle fournit et ceux du dosage chimique des différences s'élevant jusqu'à 2 pour 100.

Procédé de Maerker. — *Maerker* dissout la fécule dans l'eau sous pression, puis il intervertit avec de l'acide chlorhydrique et il dose le sucre par la liqueur de *Fehling*. L'opération est conduite de la manière suivante : On coupe en disques minces 1 kgr. de pommes de terre, on dessèche les disques dans une étuve chauffée à 60 ou 80°, on les expose au contact de l'air afin qu'ils se saturent d'eau hygroscopique, on les pèse et on les réduit en poudre à l'aide d'un petit moulin. On chauffe 5 gr. de la poudre à 140° avec 50 C. C. d'eau, pendant quatre heures, dans un flacon à pression de *Lintner* (voy. p. 814), on filtre après refroidissement à 90°, en recueillant le liquide dans un ballon jaugé de 500 C. C., et on lave le résidu à l'eau bouillante. On porte le volume du liquide filtré à 200 C. C. environ,

¹ Voyez *Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie*, 1879; *Dinglers's Journal*, t. 254, p. 405.

on ajoute 20 C. C. d'acide chlorhydrique pur et on chauffe pendant trois heures au bain-marie. Afin d'éliminer l'acide chlorhydrique et les substances réductrices non sucrées, on neutralise à peu près avec une lessive de soude (le liquide doit rester acide), on mélange avec 10 C. C. d'acétate de plomb basique et on complète le volume à 500 C. C. On mélange 200 C. C. du liquide filtré avec de l'acide sulfurique à 1 p. 100, afin de précipiter le plomb en excès. Enfin, on emploie 25 C. C. du dernier liquide filtré pour réduire la liqueur de *Fehling*.

Préparation de la liqueur de Fehling. — On dissout séparément dans un litre d'eau, d'une part, 35 gr. de sulfate de cuivre cristallisé pur et, d'autre part, 125 gr. d'hydroxyde de potassium et 175 gr. de sel de Seignette, et on conserve séparément les deux dissolutions.

Réduction. — Dans un gobelet de verre portant un trait de jauge correspondant à 100 C. C., on mélange 25 C. C. de la solution de cuivre et 25 C. C. de la solution alcaline avec la solution sucrée à essayer et on ajoute ensuite de l'eau distillée jusqu'à la marque. On chauffe le gobelet de verre au bain-marie pendant 20 minutes, on filtre rapidement pour séparer le protoxyde de cuivre précipité, on lave ce dernier à l'eau bouillante, on porte le filtre humide dans un creuset de platine taré, on dessèche, on brûle et on calcine, on réduit le bioxyde de cuivre en le calcinant dans le creuset au milieu d'un courant d'hydrogène (creuset de *Rose*, p. 192), on laisse refroidir dans le courant d'hydrogène et on pèse. Du poids trouvé on déduit celui de la cendre du filtre; pour déterminer ce poids on fait passer à travers quelques filtres de grandeur ordinaire de la solution de *Fehling* étendue bouillante (25 C. C. du mélange + 75 C. C. d'eau), on lave, on brûle le filtre, on réduit comme plus haut et l'on pèse.

On calcule, d'après la table suivante, par interpolation, la quantité de sucre qui correspond à la quantité de cuivre trouvée.

196,0 milligr. de cuivre réduit correspondent à	111,4 milligr. de dextrose.
194,7 » — — —	à 110,0 » —
188,5 » — — —	à 105,0 » —
182,0 » — — —	à 100,0 » —
175,1 » — — —	à 95,0 » —
167,9 » — — —	à 90,0 » —
160,4 » — — —	à 85,0 » —
152,5 » — — —	à 80,0 » —
144,4 » — — —	à 75,0 » —
135,8 » — — —	à 70,0 » —
127,0 » — — —	à 65,0 » —
117,8 » — — —	à 60,0 » —
108,2 » — — —	à 55,0 » —
98,3 » — — —	à 50,0 » —

100 parties de dextrose correspondent à 90 parties de fécule.

Dosage de la fécule d'après le poids spécifique des pommes de terre. — La table suivante¹ donne la relation entre le poids spécifique, la substance sèche et la teneur en fécule des pommes de terre, d'après *Behrend, Maerker et Morgen*.

¹ Cette table a été déjà en partie donnée page 633, sans l'indication du poids des pommes de terre dans l'eau; nous croyons utile de la reproduire ici avec cette indication, qui évite le calcul de la densité.

Table pour la détermination de la teneur en fécule et en substance sèche des pommes de terre, d'après le poids spécifique.

POIDS de 500 gr. de pommes de terre dans l'eau	POIDS SPÉCIFIQUE	TENEUR en SUBSTANCE SÈCHE	TENEUR en FÉCULE	POIDS de 500 gr. de pommes de terre dans l'eau	POIDS SPÉCIFIQUE	TENEUR en SUBSTANCE SÈCHE	TENEUR en FÉCULE
gr.		p. 100	p. 100	gr.		p. 100	p. 100
375	1,080	19,7	13,9	555	1,120	28,3	22,5
380	1,081	19,9	14,1	540	1,121	28,5	22,7
385	1,083	20,3	14,5	545	1,123	28,9	23,1
390	1,084	20,5	14,7	550	1,124	29,1	23,3
395	1,086	20,9	15,1	555	1,125	29,3	23,5
400	1,087	21,2	15,4	560	1,126	29,5	23,7
405	1,088	21,4	15,6	565	1,127	29,8	24,0
410	1,089	21,6	15,8	570	1,129	30,2	24,4
415	1,091	22,0	16,2	575	1,130	30,4	24,6
420	1,092	22,2	16,4	580	1,131	30,6	24,8
425	1,093	22,4	16,6	585	1,132	30,8	25,0
430	1,094	22,7	16,9	590	1,134	31,3	25,5
435	1,095	22,9	17,1	595	1,135	31,5	25,7
440	1,097	23,3	17,5	600	1,136	31,7	25,9
445	1,098	23,5	17,7	605	1,138	32,1	26,3
450	1,099	23,7	17,9	610	1,139	32,3	26,5
455	1,100	24,0	18,2	615	1,140	32,5	26,7
460	1,101	24,2	18,4	620	1,142	33,0	27,2
465	1,102	24,4	18,6	625	1,143	33,2	27,4
470	1,104	24,8	19,0	630	1,144	33,4	27,6
475	1,105	25,0	19,2	635	1,146	33,8	28,0
480	1,106	25,2	19,4	640	1,147	34,1	28,3
485	1,107	25,5	19,7	645	1,148	34,3	28,5
490	1,109	25,9	20,1	650	1,149	34,5	28,7
495	1,110	26,1	20,3	655	1,151	34,9	29,1
500	1,111	26,3	20,5	660	1,152	35,1	29,3
505	1,112	26,5	20,7	665	1,153	35,4	29,6
510	1,113	26,7	20,9	670	1,155	35,8	30,0
515	1,114	26,9	21,1	675	1,156	36,0	30,2
520	1,115	27,2	21,4	680	1,157	36,2	30,4
525	1,117	27,4	21,6	685	1,159	36,4	30,6
530	1,119	28,0	22,2				

On peut surtout recommander comme appareils pour la détermination du poids spécifique les balances d'*Hurtzig* et de *Reimann*.

L'appareil d'*Hurtzig* (fig. 240) est un peson à ressort et celui de *Reimann* (fig. 241) une balance décimale. Ils se composent tous les deux de corbeilles en fils métalliques suspendues l'une au-dessous de l'autre, l'inférieure plongeant dans

de l'eau pure, la supérieure dans l'air. Pour effectuer une détermination, on pèse dans la corbeille supérieure 5 kilogr. de pommes de terre, que l'on transporte ensuite dans la corbeille inférieure et que l'on pèse de nouveau, après

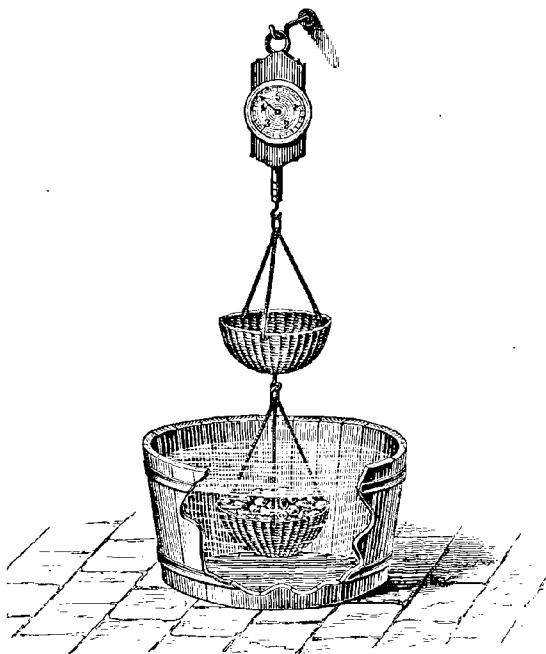


Fig. 240. Balance hydrostatique de Hurtzig.

élimination des bulles d'air par agitation. Avec la perte de poids on calcule le poids spécifique. Afin d'éviter le calcul, on a indiqué dans la table précédente le poids de 5 kilogr. de pommes de terre déterminé sous l'eau et le poids spécifique correspondant, etc.

On peut aussi se servir de l'aréomètre pour la détermination du poids spécifique. On compte vingt pommes de terre et on les place dans un vase de 3 litres de capacité; maintenant on ajoute de l'eau et une solution concentrée de sel marin jusqu'à ce que dix pommes de terre montent à la surface. La solution salée présente alors le poids spécifique

moyen des pommes de terre; pour déterminer ce dernier on se sert d'un aréomètre.

Pour obtenir des résultats utiles à l'aide de cette méthode il est indispensable d'employer un gros échantillon (5 kilogr.), de sorte qu'il ne convient de s'en servir que quand on ne peut pas faire autrement. En outre, la solution salée n'indique le poids spécifique moyen que lorsque les pommes de terre employées ont toutes la même grosseur.

4. *Grains. — Méthode de Balling.* — On pèse 50 gr. de grains finement moulus et on y ajoute 50 C. C. d'une solution de malt préparée à froid (en laissant en contact pendant deux heures, en agitant, 100 gr. de malt avec 1 litre d'eau); on élève peu à peu la température du mélange à 60°, au bout d'une demi-heure, on chauffe à 70° en agitant et enfin on porte à l'ébullition. Après refroidissement on parfait le volume à 500 C. C., on filtre, et on essaye le liquide à l'aide du saccharomètre, de l'aréomètre de Baumé ou du densimètre (voy. plus loin). Des indications fournies par ces instruments, il faut retrancher la quantité de sucre introduite par l'extrait de malt. Cette méthode ne convient que pour des expériences comparatives.

Inversion. — Pour avoir des résultats exacts, il faut avoir recours à l'inversion

de l'amidon par l'acide chlorhydrique et au dosage du sucre formé au moyen de la liqueur de *Fehling*. On procède exactement comme il a été dit pour les pommes de terre, toutefois l'amidon des grains résiste beaucoup plus que la féculé à l'action de l'eau sous pression. C'est pourquoi il est nécessaire de réduire le grain à essayer en une farine d'une finesse extrême. On peut favoriser l'action de l'eau en ajoutant de très petites quantités d'acide lactique (10 C. C. d'acide lactique à 1 pour 100 pour 100 C. C. d'eau).

5. *Malt*. — Pour l'analyse du malt, voyez Chap. XIV, Bière, p. 815. On ne connaît pas encore de méthode pratique pour doser l'élément important dans la fabrication de l'alcool, c'est-à-dire la diastase.

II. Substances

produisant le ferment. — Indépendamment des principes sucrés et des éléments minéraux (le potassium et l'acide phosphorique surtout), les substances azotées offrent (*pour toutes les matières premières*) une grande importance.

Éléments azotés. — La séparation des *substances protéiques*, d'après les indications de *Ritthausen* et d'autres, est restée jusqu'ici sans importance. C'est pourquoi on détermine : 1° la *teneur totale en azote* par combustion d'après la méthode de *Will-Varrentrapp* (voy. p. 508), et l'on transforme en *protéine brute* le nombre obtenu, en le multipliant par le facteur 6,25 ; 2° la *portion soluble des éléments azotés*.

Détermination des éléments azotés solubles. — Avec un peu d'eau on transforme en une bouillie épaisse 50 gr. de grains finement moulus, on étend à 50 C. C., on chauffe au bain-marie à 50° pendant quatre heures, et après refroidissement on étend à 1 litre. Du liquide filtré on évapore 50 C. C. dans une

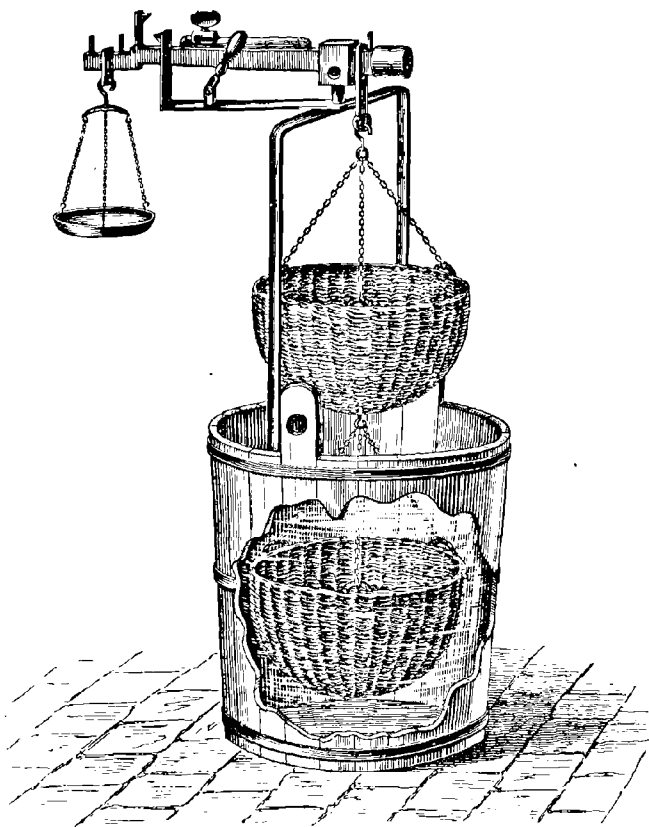


Fig. 241. Balance hydrostatique de Reimann.

petite capsule d'*Hoffmeister* (capsule en verre très mince, qu'après dessiccation de la substance on pulvérise avec celle-ci) et l'on brûle avec de la chaux sodée.

Fabrication. — I. Substances alcooligènes.

a. Dans le moût non fermenté (sucré). — Lorsque les moûts n'ont pas encore été mis en fermentation, ils se composent des éléments qui sont entrés en dissolution par l'action de l'empâtage et du résidu non dissous, la drèche.

Drèche. — Il faut y rechercher l'*amidon non désagrégé*.

Essai mécanique. — On s'assure tout d'abord du *degré de division*, en versant sur un tamis à mailles de 4 mm. 1/2 litre de moût et séparant avec de l'eau les parties fines. Les fragments les plus gros restent sur le tamis; il peut s'y trouver des morceaux de pommes de terre non écrasés, ainsi que des grains de malt, etc.

Dans la partie fine on recherche l'amidon. Dans ce but, on passe avec expression à travers un sac en coton tricoté un échantillon du moût sucré, on recueille le liquide filtré dans une éprouvette et on laisse reposer pendant quelques heures. On décante la solution claire, et on essaye avec la solution d'iode, qui ne doit se colorer que faiblement en bleu.

Essai chimique. — On pèse 1000 gr. de moût (il faut mettre tous ses soins pour prendre un échantillon moyen exact), on les verse dans un flacon de 10 litres environ de capacité et on extrait toute la partie soluble en versant de l'eau dans le flacon, agitant vivement, laissant déposer et décantant le liquide absolument clair. Après dix lavages, on jette le résidu sur un filtre, on laisse bien égoutter, puis on étend le filtre humide sur une épaisse couche de papier brouillard, à l'aide d'une spatule en porcelaine on introduit tout le résidu dans une capsule en verre tarée et on dessèche à 100°, après quoi on abandonne la masse au contact de l'air pendant douze heures et on la pèse. Maintenant, on broie le résidu séché à l'air et on y détermine l'amidon en le traitant exactement comme il a été dit précédemment pour les pommes de terre et les grains.

Portion soluble du moût. Détermination aréométrique de la teneur en amidon dissous ou en sucre. — On peut se servir pour cette détermination du saccharomètre de *Balling*, qui indique les teneurs centésimales en sucre et est construit pour des solutions de sucre pur (voy. p. 674); si l'on n'a pas cet instrument, on emploie à sa place l'*aréomètre de Baumé* ou le *densimètre*, et dans les tables données pages 675, 677, 679 et 783 on cherche à quelle teneur en sucre correspondent les degrés Baumé ou les densités trouvés.

La teneur réelle en sucre, en substance fermentescible, d'un moût est très différente des indications du saccharomètre de *Balling* (qui est construit pour des solutions de sucre pur); cet instrument est cependant utile dans la pratique, parce qu'il permet d'effectuer des essais comparatifs, et, comme il donne la teneur en substance sèche du moût, la différence entre ces indications et la teneur en sucre réelle fait connaître la teneur en non sucre dissous.

Dosage chimique de l'amidon dissous. — On porte à 1 litre 50 gr. du moût filtré clair, on en intervertit 200 C. C. avec de l'acide chlorhydrique et l'on réduit comme il a été indiqué précédemment avec la liqueur de *Fehling*.

La dissolution de l'amidon par la diastase ou un acide consiste en une transformation chimique de l'amidon en amidon soluble, en différentes dextrines

difficiles à distinguer, enfin en maltose ou en glucose. Les propriétés de ces corps sont exposées dans le tableau suivant :

	Réaction en présence de			
	Eau	Sol ^{ns} de Fehling	Iode	Levure
Amidon	insoluble	ne réduit pas	précipité bleu	} non fermentescibles
Amidon soluble.	difficile ¹ soluble	»	solution bleue	
Dextrine, érythro-dextrine, achroo-dextrine	facilem ^t soluble	»	solution rouge	
Maltose	facilem ^t soluble	réduit (pouvoir réducteur 142,0)	solution incolore	} fermentescibles
Glucose	facilem ^t soluble	réduit (pouvoir réducteur 220,5)	»	

Ce tableau montre que le pouvoir réducteur pour la solution de *Fehling* peut servir à mesurer l'aptitude à fermenter d'un moût, dès que l'on est sûr que ce moût ne renferme qu'un seul des corps réducteurs, la maltose ou le glucose. Bien que dans les moûts bien saccharifiés avec du malt il n'y ait à peu près que de la maltose, et dans les moûts intervertis avec des acides seulement du glucose et qu'en outre le réactif de *Barfoed*¹ permette de découvrir la présence de glucose dans des moûts saccharifiés par le malt, l'emploi de la liqueur de *Fehling* pour les essais dont il s'agit ici est très limité par suite des recherches effectués dans ces derniers temps. *Herzfeld, Maerker, Brown, Heron, etc.*, ont montré que le tableau précédent ne contient pas encore tous les produits résultant de l'action de la diastase, et que ceux qu'il faudrait y insérer sont essentiellement différents par leur pouvoir réducteur sur la solution de *Fehling*, ainsi que par leur aptitude à fermenter (par exemple la maltodextrine). A mesure que les propriétés réductrices et l'aptitude à fermenter augmentent, le pouvoir rotatoire diminue.

Mais ces recherches, que nous ne faisons que signaler, n'ont pas encore été poussées assez loin pour qu'on puisse les appliquer aux essais pratiques; c'est pourquoi on est forcé, comme auparavant, de procéder à l'essai des moûts sucrés, au point de vue du degré de la saccharification, à l'aide de la liqueur de *Fehling* et en prenant pour guide les indications suivantes.

Le moût est d'autant plus fermentescible qu'il renferme une plus grande quantité de substances réduisant la solution de *Fehling*. On se contente par suite de déterminer le degré de cette propriété, on calcule le résultat en glucose d'après la table de *Maerker* donnée précédemment (p. 916), et avec les nombres obtenus on établit des comparaisons. Dans ce but, on traite directement par la liqueur de *Fehling* 40 C. C. du liquide obtenu en étendant à 1 litre 50 gr. de moût comme pour la détermination du sucre total.

Pour les moûts saccharifiés avec la diastase, on sait que 100 parties d'amidon

¹ Solution d'acétate de cuivre avec un peu d'acide acétique libre; elle est réduite par le glucose, mais non par la maltose.

Il faut compter en moyenne 3 volumes p. 100 de drêche pour les moûts marquant en chiffres ronds 20 pour 100 au saccharomètre.

Désagrégation de l'amidon. — Sur 100 parties d'amidon il reste non désagrégé :

Avec les pommes de terre . . .	}	D'après l'ancien procédé, 5 parties.
		D'après le nouveau procédé (sous pression) la désagrégation est presque totale.
Avec le maïs et les grains . .	}	D'après l'ancien procédé, le grain étant moulu, jusqu'à 8 parties.
		D'après le nouveau procédé (sous pression, le grain non moulu), la désagrégation est presque totale.
		Pour la préparation de la levure pressée, jusqu'à 10 p. 100.

Quotient de saccharification, rapport du sucre à la dextrine = 50 ;

Quotient sucre, rapport du sucre au non-sucre, c'est-à-dire que sur 100 parties de substance sèche (indiquées par le saccharomètre) sont fermentescibles :

Avec des pommes de terre très riches	90 parties.
— — riches	85 —
— — moyennes	82 —
— le maïs (ancien procédé)	99 —
— — (nouveau procédé).	90 à 91 —
— l'orge (ancien et nouveau procédés).	84 à 87 —

b. Substances alcooligènes dans le moût fermenté. — Le sucre est décomposé par la fermentation en alcool et acide carbonique. L'acide carbonique se dégage, l'alcool reste dans le moût. Le volume du moût reste constant, tandis que son poids diminue. On se rend compte des progrès de la fermentation en observant en sens opposé la diminution du poids spécifique à l'aide du saccharomètre de *Balling* (ou d'un autre aréomètre). Les indications de cet instrument ne peuvent servir que pour des essais comparatifs, parce qu'elles sont influencées (en sens opposé) par les substances contenues dans le moût fermenté : par l'alcool (spécifiquement plus léger que l'eau) qui agit dans le sens négatif, par le sucre non décomposé et le non-sucre qui agissent dans le sens positif.

Pour éliminer l'influence négative de l'alcool, on évapore à moitié dans une capsule en porcelaine 500 gr. de moût filtré ; après refroidissement on rétablit ce volume à 500 C. C. et on procède alors à l'essai au moyen du saccharomètre. L'indication saccharométrique avant l'élimination de l'alcool est désignée sous le nom de *fermentation apparente*, celle après l'expulsion de l'alcool est appelée *fermentation réelle*.

La *fermentation réelle* fait connaître la teneur en sucre trop élevée : 1° de la teneur du moût sucré en non-sucre et : 2° de la teneur en les produits secondaires, comme l'acide lactique, l'acide acétique, la mannite (?), etc., qui en même temps que l'alcool se forment aux dépens du sucre pendant la fermentation.

On détermine la *teneur en sucre réelle* par voie chimique, comme dans le moût sucré.

Suivant *Maerker*, la teneur en les produits secondaires de la fermentation est en moyenne de 1,14 pour 100 (maximum 2,15, minimum 0,02).

II. Produits de la décomposition des substances alcooligènes. — Dosage de l'alcool dans les liquides fermentés. — Dans ce but, on distille, on mesure ou on pèse le produit de la distillation et on en détermine le poids spécifique. On trouve à l'aide de la table donnée page 933 la richesse alcoolique correspondant au poids spécifique. Pour déterminer ce dernier, on se sert du pycnomètre ou d'un petit alcoomètre construit spécialement pour cet usage.

Dans la pratique, on procède ordinairement de la manière suivante : On filtre rapidement, avec expression, dans un sac en tissu lâche, 100 C. C. de moût (si la filtration est lente, on peut perdre jusqu'à 1/2 pour 100 d'alcool par évaporation); on les verse ensuite dans un ballon de 300 C. C. (fig. 242) communiquant avec

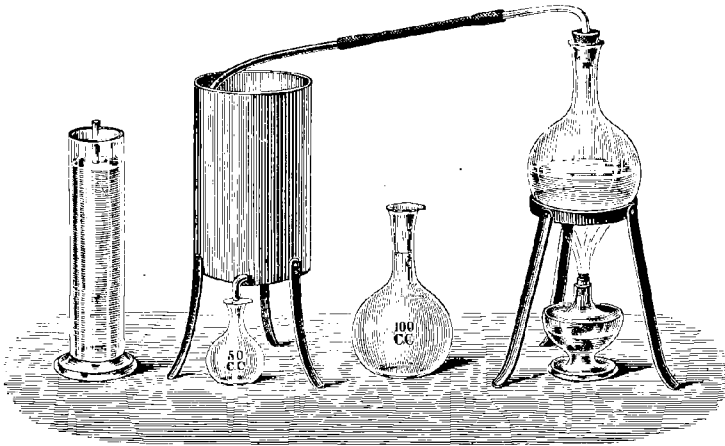


Fig. 242. Appareil pour le dosage de l'alcool dans les liquides fermentés.

un réfrigérant, et on distille jusqu'à ce qu'on ait recueilli 50 C. C. de liquide dans le ballon jaugé placé au-dessous du réfrigérant.

On ramène le liquide distillé au volume primitif de 100 C. C. et on y plonge un alcoomètre, afin de connaître sa teneur en alcool (voyez p. 861). On obtient des résultats plus exacts en soumettant à la distillation une plus grande quantité de moût fermenté. L'expérience a montré qu'en recueillant la moitié du volume du liquide soumis à la distillation, on enlève à ce dernier la totalité de son alcool.

[On peut aussi se servir, pour le dosage de l'alcool dans les moûts fermentés, de l'alambic de *J. Salleron* (voy. Chap. XV, Vin, p. 860), ou mieux encore de l'appareil imaginé par *D. Savelle* pour l'essai des vinasses et qui offre l'avantage de se rapprocher des appareils distillatoires employés dans l'industrie; voy. plus loin *Vinasses*.]

Comme le dosage de l'alcool est effectué sur le moût filtré, il faut, lors du calcul du rendement probable, retrancher le volume de la drêche de celui du moût (voy. plus haut).

Détermination des acides. — Indépendamment des acides dont il a été question à propos de la mélasse, les acides lactique et acétique offrent une importance particulière dans la fabrication de l'alcool.

L'acide lactique se forme directement aux dépens du sucre sous l'influence du ferment lactique. L'acide acétique prend naissance aux dépens de l'alcool formé, par suite d'une oxydation par l'oxygène atmosphérique et peut-être par l'intermédiaire du ferment acétique.

On sait que la levure elle-même produit de l'acide succinique et peut-être aussi de petites quantités d'acide acétique; A. Fitz a en outre montré qu'un grand nombre de bactéries produisent directement, aux dépens de l'amidon, de

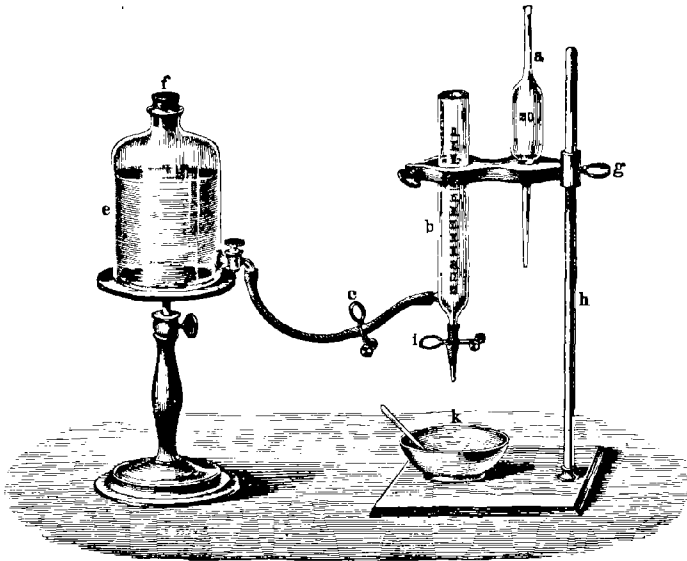


Fig. 243. Appareil pour le dosage des acides dans les moûts.

la dextrine, du sucre, de la glycérine, etc., indépendamment des huiles odorantes, des acides de la série grasse.

Dans la pratique on ne détermine que l'acidité totale et on indique la teneur en acide en centimètres cubes de soude normale.

Pour déterminer l'acidité totale, on titre 20 C. C. du moût filtré, en employant comme indicateur une petite feuille de papier de tournesol neutre. On peut se servir avec avantage pour cette détermination de l'appareil représenté par la figure 243.

[Au moyen de la pipette *a*, on mesure exactement 20 C. C. du moût, qu'on verse dans la petite capsule *k*. On remplit ensuite la burette *b* avec la solution normale de soude contenue dans le flacon *e*; à cet effet, on soulève un peu le bouchon *f*, et on ouvre légèrement la pince *c*; la solution monte alors dans la burette et on referme la pince lorsque le liquide s'élève jusqu'au point zéro. Cela fait, on ouvre la pince *i* de la burette et on laisse couler la solution normale

goutte à goutte dans le moût contenu dans la capsule *k*, en ayant soin de bien agiter avec une baguette de verre et de toucher de temps en temps le papier de tournesol avec la baguette de verre. Le papier est d'abord rougi, mais dès que l'acide est neutralisé il est bleui. Arrivé à ce point, on lit sur la burette combien on a employé de centimètres cubes. Il n'est pas convenable d'ajouter au moût de la teinture de tournesol, parce que le mélange prend une coloration verte, qui empêche de reconnaître la réaction finale].

Dosage séparé des acides acétique et lactique. — On mesure 100 C. C. d'un moût, dont on a déjà déterminé l'acidité totale, on distille jusqu'au quart du volume primitif, on rétablit à 100 C. C. le résidu de la distillation et on titre de nouveau comme précédemment. La perte en acide représente la teneur en acides volatils (en acide acétique).

1 C. C. de lessive normale de soude indique :

0,09 gr. d'acide lactique,
0,06 gr. d'acide acétique,
0,49 gr. d'acide sulfurique $[SO_2(OH)_2]$.

Par conséquent, si l'on emploie pour 20 C. C. de moût, 1 C. C. de lessive de soude, ce moût contient par litre, par exemple, 4,5 gr. d'acide lactique.

On désigne sous le nom de *degré d'acidité* le nombre de centimètres cubes de lessive de soude neutralisés par 20 C. C. de moût. Un moût sucré ne doit avoir que 0,2 à 0,3 degrés d'acidité. Avec de mauvaises pommes de terre et de mauvais malt on trouve jusqu'à 0,6 degrés d'acidité. Les moûts bien fermentés ont 0,8 à 1,0 degrés d'acidité, les moûts mal fermentés jusqu'à 1,5 et 2,0.

Dans les *levures artificielles* on produit de l'acide lactique par acidification spontanée. Les levures acidifiées, avec 20 degrés saccharométriques au plus, fermentent 2,0 à 2,5 degrés d'acide ; celles avec 20 à 28 degrés saccharométriques contiennent 3 à 4 degrés d'acide. La teneur en acide des levures artificielles augmente généralement un peu, mais pas au delà de 0,5 degrés, après la mise en fermentation avec de la levure pressée ou de la levure mère.

Recherche de la diastase. — La diastase ne peut pas être déterminée quantitativement ; il est cependant important pour la pratique de rechercher si un moût sucré ou fermenté renferme de la diastase.

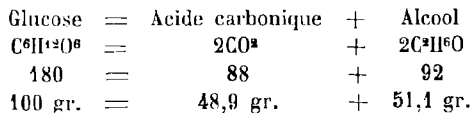
Dans la saccharification par la diastase, une partie seulement de l'amidon dissous se transforme en sucre directement fermentescible ; le reste, essentiellement composé de dextrine, ne peut être mis en fermentation que si l'action de la levure se fait sentir en présence de diastase. Dans un moût saccharifié comme dans un moût fermenté, on doit par conséquent toujours trouver de la diastase en excès.

On procède de la manière suivante : On mélange 100 C. C. de moût filtré clair avec 10 C. C. d'empois d'amidon peu épais préparé avec 1 gr. d'amidon et 100 C. C. d'eau. On doit obtenir avec l'iode une réaction bleue intense. Si maintenant on chauffe pendant une demi-heure à 60°, la diastase qui peut se trouver présente saccharifie l'empois d'amidon. L'essai par l'iode effectué au bout de ce temps ne décèlera pas d'amidon.

Les indications suivantes permettront de se rendre compte jusqu'à quel point

la matière première employée pour la fabrication de l'alcool a été utilisée.

Équation de la fermentation :



100 litres d'alcool à 100 p. 100 = 79,46 kilogr. d'alcool à 100 p. 100.

100 kilogr. d'amidon (théoriquement) = 71,61 litres d'alcool à 100 p. 100.
 100 » de dextrose » = 64,64 » »
 100 » de sucre de canne » = 67,83 » »

90 kilogr. d'amidon = 95 kilogr. de sucre de canne = 100 kilogr. de dextrose.

100 litres d'alcool à 100 p. 100 = 159,7 kilogr. d'amidon.
 100 » » = 155,2 » de dextrose.
 100 » » = 147,1 » de sucre de canne.

On obtient par kilogr. d'amidon :

en mauvaise fabrication 40 litres p. 100 d'alcool.
 » moyenne » 50 » »
 » bonne » 58 » »
 » très bonne » 60 » »

Les pertes se répartissent sur l'amidon non désagrégé, le sucre non fermenté et sur ce que l'on appelle l'*impureté de la fermentation*.

Quotient d'impureté. — *Maerker* désigne sous ce nom le nombre qui indique combien de parties sur 100 de sucre disparu pendant la fermentation n'ont pas été décomposées par la fermentation alcoolique. Pour calculer la quantité de sucre fermenté, on retranche le sucre dosé dans le moût fermenté de celui que l'on a déterminé dans le moût sucré. On compare ensuite le rendement théorique calculé avec le sucre fermenté avec la quantité réellement obtenue.

Le bilan de l'utilisation de l'amidon s'établit alors de la manière suivante :

Sur 100 parties d'amidon employées,	En mauvaise fabrication.	En bonne fabrication.
1° Il reste non désagrégées	7,5	2,0
2° Il reste non fermentées	12,0	7,1
3° Il se perd par l'impureté de la fermentation	20,7	11,8
Somme des pertes.	40,2	20,9
4° Sont transformées en alcool	59,8	79,1
	100,0	100,0

III. Essai des substances formant la levure. — Pour la fermentation et surtout pour la *fabrication de la levure pressée*, la désagrégation des substances azotées de la matière première est aussi importante que celle de l'amidon.

Dosage de l'azote dans les drèches. — On brûle, d'après *Will* et *Varrentrapp*, le résidu séché à l'air débarrassé pour le dosage de l'amidon, comme il a été dit p. 920, des substances solubles.

Dosage de l'azote dissous dans le moût. — Dans une petite capsule d'*Hoffmeister* (voy. p. 920) on évapore 25 C. C. du moût filtré clair additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on dessèche au bain d'air et on brûle.

L'azote qu'absorbe la levure en se développant est rendu insoluble par la fermentation. En comparant la teneur en azote du moût sucré filtré avec celle du moût fermenté également filtré, on trouve la quantité qui a servi à la formation de la levure. 100 kilogr. de levure pressée contiennent 2 kilogr. d'azote, correspondant à 12,5 kilogr. de substances azotées.

1 kgr. d'azote correspond à 50 kgr. de levure pressée.

D'après ces indications, on peut calculer la levure formée pendant la fermentation.

Le bilan de l'azote d'un moût de levure pressée peut être établi comme il suit :

Sur 100 parties d'azote mises en œuvre,
46,2 n'ont pas été désagrégées;
18,6 sont devenues levure;
35,2 se sont dissoutes, mais n'ont pas été utilisées pour la formation de la levure.

Détermination de la teneur d'un moût en corps azotés diffusibles. — On place dans un diffuseur 100 C. C. de moût filtré dont la teneur en azote total a été déterminée, on laisse diffuser pendant quatre jours, on évapore le résidu contenu dans le diffuseur, puis on rétablit le volume à 100 C. C.; de ce liquide on évapore 25 C. C. dans une capsule de *Hoffmeister* et on brûle suivant la méthode ordinaire.

Comme diffuseur on emploie un morceau de bon papier-parchemin que l'on coud sur un anneau en fil métallique en lui donnant la forme d'une bourse, et on le suspend dans un grand vase contenant de l'eau. Avant de se servir de l'appareil il faut s'assurer, en le remplissant avec de l'eau, qu'il ne présente aucune fissure; dans ces conditions on ne doit pas, au bout de deux heures, trouver des gouttes d'eau adhérentes à sa surface externe.

Corps azotés solubles des pommes de terre et du malt. — Ils sont en majeure partie formés par des amides (asparagine, etc.). Leur dosage, qui présente toujours des difficultés, est effectué d'après la méthode de *Sachse-Kormann*¹.

Essai microscopique des moûts. — Jusqu'à présent cet essai n'est que peu usité dans la pratique. Les nombreuses recherches scientifiques sur les formes et les espèces des bactéries n'ont pas encore donné des résultats que la pratique puisse mettre à profit. Nous nous bornerons aux indications suivantes. Parmi les schizomycètes, on trouve dans les moûts : 1° le ferment lactique composé de petits bâtonnets de grosseur très différente; 2° des bactéries globulaires isolées; 3° des bactéries globulaires réunies en chapelets.

Le ferment lactique se produit artificiellement pendant l'acidification de la levure artificielle. Fréquemment, surtout au commencement de la campagne, il est souillé par la présence de bactéries globulaires. Ces dernières semblent être la cause de l'arrêt de la fermentation du moût; elles disparaissent après une

¹ Landwirthschaftliche Versuchstationen, Jahrgang 1879-1880.

longue fabrication, et le meilleur moyen pour les éliminer consiste à ajouter de l'acide d'une levure acidifiée.

Dans les moûts fermentés on trouve les trois catégories mentionnées plus haut; toutefois les bactéries en chapelets ne se rencontrent que très rarement. Si les deux premières existent dans les moûts fermentés en très grande quantité, on a affaire à des fermentations impures, qui peuvent être occasionnées par l'emploi d'un mauvais malt, de vases malpropres, d'appareils réfrigérants défectueux ou enfin par une fermentation mal conduite.

*Propriétés morphologiques des cellules de levure.*¹ — Le contenu des cellules en voie de développement, qui produisent la fermentation, consiste en un protoplasma lisse et brillant, au milieu duquel on observe généralement une vacuole; à la fin de la fermentation le contenu se resserre et il se produit des granulations dont l'apparition a lieu surtout lorsque la température s'élève beaucoup et que la teneur en acide augmente. La levure s'accroît par bourgeonnement; au point de vue scientifique, la levure basse et la levure haute se distinguent surtout en ce que la première se présente presque exclusivement en cellules isolées, tandis que la seconde offre des ramifications formées de 10 à 20 cellules.

Dans la fabrication régulière de l'alcool et de la levure pressée, industries dans lesquelles on n'emploie que de la levure haute, on ne peut cependant jamais observer de ramifications fortement développées. Lorsque le développement a été rapide, les cellules sont souvent réunies deux par deux, très rarement trois par trois; lorsqu'elles ne croissent plus, les cellules sont toutes isolées. Cette dernière observation est utilisée pour constater, dans les fabriques de levure artificielle ou de levure pressée, la maturité du produit. La *méthode numérique*, imaginée par *Rasmus Pedersen* pour suivre le développement de la levure dans les moûts de bière, permet seule une observation exacte.

*M. Hayduck*² a appliqué cette méthode aux moûts des fabriques d'alcool et de levure pressée.

Méthode numérique. — Cette méthode consiste à compter directement avec le microscope les cellules de levure qui se trouvent suspendues et uniformément réparties dans de l'eau contenue dans une très petite capacité de dimensions connues. Comme appareil on se sert de la petite cuvette avec divisions micrométriques représentée par la figure 244.

Sur un porte-objet absolument plan est mastiqué un couvre-objet, qui est également parfaitement plan, dont l'épaisseur de 0,1 à 0,2 mm. est exactement déterminée et au milieu duquel a été pratiquée une ouverture circulaire. La petite cuvette ainsi formée est close supérieurement au moyen d'un couvre-objet à surface bien plane. Si l'on connaît le diamètre de l'ouverture, le volume d'un liquide remplissant complètement la cuvette se trouve exactement déterminé. Les cellules de levure disséminées dans la cuvette peuvent maintenant être exactement comptées avec un grossissement de 150 diamètres. Mais comme il serait impos-

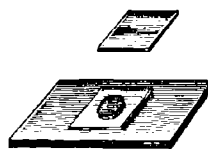


Fig. 244. Cuvette pour l'examen microscopique de la levure.

¹ Voyez aussi page 843.

² Zeitschrift für Spiritusindustrie, 1880, p. 1 et 73.

sible de compter tout le contenu de la cuvette, le porte-objet est muni d'un réseau micrométrique, dont chaque carré a une longueur de côté égale à 0,05 mm.

Le prisme, qui dans le champ visuel du microscope paraît limité par un carré du réseau micrométrique et par l'épaisseur du liquide contenu dans la cuvette, a une surface de 0,0025 mm.q., une hauteur de 0,1 mm. et une capacité de 0,00025 mm.c., et il constitue l'*unité de volume*.

Pour faire un essai, on mesure 50 C. C. d'un bon échantillon moyen du moût non filtré dans une éprouvette ayant exactement cette capacité, on les verse dans un ballon jaugé de 500 C. C., on lave l'éprouvette, on ajoute l'eau de lavage dans le ballon et on remplit exactement ce dernier jusqu'au trait de jauge. Lorsqu'on a affaire à des moûts très riches en levure, il est plus convenable de se servir d'un ballon de 1000 C. C.

Après avoir agité convenablement, on porte rapidement, à l'aide d'une baguette de verre, une goutte du liquide dans la cuvette et l'on place le couvre-objet sur celle-ci. Les cellules de levure suspendues dans le liquide se déposent rapidement sur le fond de la cuvette et on peut maintenant les compter sous le microscope. La dilution doit être telle qu'il y ait dans l'unité de volume tout au plus 2 ou 4 cellules. On aperçoit dans le champ visuel environ 12 carrés du réseau micrométrique, on compte les cellules dans ces 12 carrés et on recommence la même opération sur 4 ou 5 points de la même préparation. Pour obtenir des résultats exacts, il est nécessaire de soumettre au même examen 3 ou 4 préparations, de façon que pour une seule détermination on ait compté 15 ou 20 fois le nombre des cellules. On prend la moyenne des nombres obtenus et on la rapporte au moût non étendu. Pour trouver le nombre absolu des cellules contenues dans un litre de moût, il suffit de se rappeler que la capacité de l'unité de volume indiquée plus haut est égale à 0,00025 mm.c.

La méthode fournit des résultats parfaitement concordants et elle est surtout employée pour effectuer des expériences comparatives dans une fabrique; elle permet de constater : 1° à quelle période de la fermentation a lieu l'augmentation des cellules de levure; 2° quand l'augmentation est terminée; 3° si l'on aensemencé un nombre suffisant de cellules; 4° s'il s'est formé pendant la fermentation un nombre suffisant de cellules; 5° si les changements qui ont pu être apportés dans la fabrication ou les matières premières produisent une augmentation ou une diminution dans la formation des cellules de levure; 6° combien, en écumant le moût, dans la fabrication de la levure pressée, on enlève de levure.

Produit : Alcool. — L'essai que l'on a à effectuer sur le produit consiste dans la détermination de sa *force* ou *richesse en alcool absolu*; on doit aussi l'essayer au point de vue de sa pureté.

Pour déterminer la richesse de l'alcool, on se sert d'aréomètres construits spécialement pour cet usage. Les différents ébullioscopes ou ébulliomètres et les autres appareils décrits dans le Chapitre XV ne sont que rarement employés. Parmi les aréomètres (alcoomètres, pèse-alcools, pèse-liqueurs, pèse-esprits), ceux de *Gay-Lussac*, de *Cartier*, de *Tralles*, de *Richter* et de *Sikes* sont les instruments ordinairement usités en France, en Allemagne, en Autriche et en Angleterre.

Alcoomètre centésimal de Gay-Lussac. — En France, l'aréomètre légal est l'*alcoomètre de Gay-Lussac*, qui donne directement la richesse en alcool d'un liquide essayé à la température de 15°, pour laquelle l'instrument est gradué. Son échelle porte 100 degrés inégaux en étendue, et chaque degré indique en centièmes le volume d'alcool absolu renfermé dans le liquide soumis à l'essai. Le zéro correspond à l'eau pure et le degré 100 à l'alcool absolu ; de sorte que si dans un liquide alcoolique l'alcoomètre s'enfonce jusqu'à 75 degrés, par exemple, ce liquide renferme pour 100 volumes 75 volumes d'alcool absolu (et 25 volumes d'eau), et on dit alors qu'il marque 75 degrés alcoométriques.

L'alcoomètre étant gradué pour la température de 15°, les indications qu'il fournit ne sont exactes que si le liquide essayé offre cette température ; au-dessus de 15°, la densité du liquide diminuant, le degré alcoométrique obtenu est trop élevé, et il est trop faible si la température est inférieure à 15°. Il est donc indispensable de ramener à 15° la température du liquide alcoolique ou mieux d'y plonger, en même temps que l'alcoomètre, un thermomètre, afin de reconnaître sa température, à l'aide de laquelle on effectue ensuite une correction d'après la formule de *Franœeur* : $x = c + 0,4 \times t$, dans laquelle c est le degré lu sur l'alcoomètre et t la température du liquide, c'est-à-dire que pour avoir la richesse alcoolique réelle x , il faut ajouter aux degrés lus sur l'alcoomètre, ou en retrancher le produit de la température par 0,4, suivant que celle-ci est au-dessous ou au-dessus de 15° (d'après *Carles*, la formule $x = c + 0,3 \times t$ se rapprocherait plus de la vérité). Les corrections effectuées à l'aide de la formule de *Franœeur* ou de *Carles* ne sont qu'approximatives.

Afin d'éviter les calculs que nécessite l'usage de ces formules, il est préférable de se servir de la table de *Gay-Lussac*, qui donne immédiatement le degré alcoométrique correspondant à la température marquée par le thermomètre. La première partie de cette table a déjà été reproduite dans le Chapitre XV, *Vin* (p. 862) ; elle se rapporte aux degrés alcoométriques compris entre 1 et 30. La table suivante (p. 932), qui en forme la suite, comprend les degrés de 35 à 100, mais seulement de 5 en 5 ; elle est empruntée à l'ouvrage de *Ladrey*¹, et pour son usage, d'ailleurs très simple, on pourra se reporter à la page 865.

On peut également se servir, pour ramener le degré lu sur l'alcoomètre à la température de 15°, de l'*échelle alcoométrique* imaginée par *J. Salleron*. Cette échelle (fig. 245) est munie d'une rainure de chaque côté de laquelle sont tracées des divisions correspondant à celles de l'alcoomètre. Dans cette rainure glisse une petite règlette marquée aussi de divisions représentant les degrés thermométriques. Pour connaître la richesse réelle du liquide essayé, il faut amener le degré du thermomètre devant l'indication de l'alcoomètre et lire la division qui se trouve en face du quinzième degré de l'échelle mobile. Cette division donne la richesse alcoolique du liquide. (Cette échelle ne peut servir que pour les teneurs alcooliques entre 30 et 100°, parce que les alcools faibles possèdent



Fig. 245.
Échelle alcoométrique.

¹ *Traité de viticulture et d'œnologie*, t. II, p. 370 et 371.

ALCOOL.

932

INDICATIONS DE L'ALCOOMETRE.

DEGRES du thermomètre	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	DEGRES du thermomètre
10	37,0	42,0	46,9	51,8	56,8	61,7	66,7	71,6	76,5	81,5	86,4	91,2	96,0	—	10
11	36,6	41,6	46,6	51,5	56,4	61,4	66,4	71,5	76,2	81,2	86,1	91,0	95,8	—	11
12	36,2	41,2	46,2	51,1	56,0	61,0	66,0	71,0	75,9	80,9	85,8	90,7	95,6	—	12
13	35,8	40,8	45,8	50,8	55,7	60,7	65,7	70,6	75,6	80,6	85,5	90,5	95,4	—	13
14	35,4	40,4	45,4	50,4	55,5	60,5	65,5	70,5	75,5	80,5	85,5	90,2	95,2	—	14
15	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0	70,0	75,0	80,0	85,0	90,0	95,0	100,0	15
16	34,5	39,5	44,6	49,6	54,6	59,6	64,7	69,7	74,7	79,7	84,7	89,7	94,8	99,8	16
17	34,1	39,1	44,2	49,5	54,5	59,5	64,5	69,5	74,5	79,4	84,4	89,5	94,6	99,7	17
18	33,7	38,7	43,8	48,9	53,9	58,9	64,0	69,0	74,0	79,1	84,1	89,2	94,5	99,5	18
19	33,3	38,3	43,5	48,5	53,6	58,6	63,7	68,7	73,7	78,8	83,9	88,9	94,1	99,5	19
20	32,9	37,9	43,1	48,2	53,2	58,2	63,5	68,4	73,4	78,5	83,6	88,7	93,9	99,1	20
21	32,5	37,5	42,7	47,8	52,9	57,9	63,0	68,1	73,1	78,2	83,3	88,4	93,7	99,0	21
22	32,1	37,1	42,5	47,4	52,5	57,5	62,7	67,8	72,8	77,9	83,0	88,2	93,4	98,8	22
23	31,7	36,7	41,9	47,0	52,1	57,1	62,5	67,4	72,5	77,6	82,7	87,9	93,2	98,6	23
24	31,3	36,3	41,5	46,6	51,8	56,8	62,0	67,1	72,2	77,5	82,4	87,6	93,0	98,4	24
25	30,9	35,9	41,1	46,5	51,4	56,5	61,6	66,7	71,8	77,0	82,1	87,4	92,7	98,2	25
26	30,5	35,5	40,7	45,9	51,0	56,1	61,5	66,4	71,5	76,7	81,8	87,1	92,5	98,1	26
27	30,1	35,1	40,5	45,5	50,7	55,8	60,9	66,0	71,2	76,5	81,5	86,8	92,2	97,9	27
28	29,7	34,7	39,9	45,1	50,5	55,4	60,6	65,7	70,9	76,0	81,2	86,5	92,0	97,7	28
29	29,3	34,5	39,5	44,7	49,4	55,0	60,2	65,4	70,6	75,7	80,9	86,2	91,7	97,5	29
30	28,9	33,9	39,1	44,5	49,6	54,7	59,9	65,0	70,5	75,4	80,7	86,0	91,5	97,5	30

des coefficients de dilatation variables avec la température, lesquels rendent l'emploi de la règle à coulisse impossible.)

Gay-Lussac a déterminé expérimentalement les poids spécifiques à la température de 15° des différents mélanges d'alcool et d'eau; ces poids spécifiques offrent avec les degrés alcoométriques les relations suivantes :

DEGRÉS ALCOOMÉTRIQUES d'après <i>Gay-Lussac</i>	POIDS SPÉCIFIQUE à 15°	DEGRÉS ALCOOMÉTRIQUES d'après <i>Gay-Lussac</i>	POIDS SPÉCIFIQUE à 15°	DEGRÉS ALCOOMÉTRIQUES d'après <i>Gay-Lussac</i>	POIDS SPÉCIFIQUE à 15°
0	1,0000	34	0,9608	68	0,8956
1	0,9985	35	0,9594	69	0,8952
2	0,9970	36	0,9581	70	0,8907
3	0,9956	37	0,9567	71	0,8882
4	0,9942	38	0,9553	72	0,8857
5	0,9929	39	0,9538	73	0,8831
6	0,9916	40	0,9523	74	0,8805
7	0,9905	41	0,9507	75	0,8779
8	0,9891	42	0,9491	76	0,8753
9	0,9878	43	0,9474	77	0,8726
10	0,9867	44	0,9457	78	0,8699
11	0,9855	45	0,9440	79	0,8672
12	0,9844	46	0,9422	80	0,8645
13	0,9833	47	0,9404	81	0,8617
14	0,9822	48	0,9386	82	0,8589
15	0,9812	49	0,9367	83	0,8560
16	0,9802	50	0,9348	84	0,8531
17	0,9792	51	0,9329	85	0,8502
18	0,9782	52	0,9309	86	0,8472
19	0,9773	53	0,9289	87	0,8442
20	0,9763	54	0,9269	88	0,8411
21	0,9753	55	0,9248	89	0,8379
22	0,9742	56	0,9227	90	0,8346
23	0,9732	57	0,9206	91	0,8312
24	0,9721	58	0,9185	92	0,8278
25	0,9711	59	0,9163	93	0,8242
26	0,9700	60	0,9141	94	0,8206
27	0,9690	61	0,9119	95	0,8168
28	0,9679	62	0,9096	96	0,8128
29	0,9668	63	0,9073	97	0,8086
30	0,9657	64	0,9050	98	0,8042
31	0,9645	65	0,9027	99	0,7996
32	0,9633	66	0,9004	100	0,7947
33	0,9621	67	0,8980		

L'*aréomètre de Cartier*, qui aujourd'hui n'est plus guère employé¹, n'est

¹ [Depuis le 8 juillet 1882 (loi du 8 juillet 1881), l'emploi de tout autre instrument que l'alcoomètre centésimal de *Gay-Lussac* est complètement interdit.]

qu'une modification de l'instrument de *Baumé*; le degré 10 est le même dans les deux échelles, tandis que le degré 32 de *Cartier* correspond à peu près exactement au degré 34 de *Baumé*. La table suivante donne la correspondance des degrés *Gay-Lussac* avec les degrés *Cartier*.

DEGRÉS <i>Gay-Lussac</i>	DEGRÉS <i>Cartier</i>	DEGRÉS <i>Gay-Lussac</i>	DEGRÉS <i>Cartier</i>	DEGRÉS <i>Gay-Lussac</i>	DEGRÉS <i>Cartier</i>	DEGRÉS <i>Gay-Lussac</i>	DEGRÉS <i>Cartier</i>
0	10	26	14 $\frac{1}{8}$	32	19 $\frac{3}{4}$	78	29 $\frac{3}{4}$
1	10 $\frac{1}{4}$	27	14 $\frac{1}{4}$	33	20 $\frac{1}{8}$	79	30 $\frac{1}{4}$
2	10 $\frac{3}{8}$	28	14 $\frac{5}{8}$	34	20 $\frac{5}{8}$	80	30 $\frac{3}{4}$
3	10 $\frac{5}{8}$	29	14 $\frac{1}{2}$	35	20 $\frac{3}{4}$	81	31 $\frac{1}{4}$
4	10 $\frac{7}{8}$	30	14 $\frac{5}{8}$	36	21	82	31 $\frac{3}{4}$
5	10 $\frac{7}{8}$	31	14 $\frac{7}{8}$	37	21 $\frac{5}{8}$	83	32 $\frac{1}{4}$
6	11 $\frac{1}{8}$	32	15	38	21 $\frac{3}{4}$	84	32 $\frac{3}{4}$
7	11 $\frac{1}{4}$	33	15 $\frac{1}{4}$	39	22	85	33 $\frac{1}{4}$
8	11 $\frac{1}{2}$	34	15 $\frac{3}{8}$	40	22 $\frac{5}{8}$	86	33 $\frac{7}{8}$
9	11 $\frac{5}{8}$	35	15 $\frac{5}{8}$	41	22 $\frac{3}{4}$	87	34 $\frac{5}{8}$
10	11 $\frac{3}{4}$	36	15 $\frac{3}{4}$	42	23 $\frac{1}{8}$	88	35
11	11 $\frac{1}{8}$	37	16	43	23 $\frac{1}{2}$	89	35 $\frac{5}{8}$
12	12 $\frac{1}{8}$	38	16 $\frac{1}{8}$	44	23 $\frac{7}{8}$	90	36 $\frac{1}{8}$
13	12 $\frac{1}{4}$	39	16 $\frac{3}{8}$	45	24 $\frac{1}{4}$	91	36 $\frac{7}{8}$
14	12 $\frac{3}{8}$	40	16 $\frac{5}{8}$	46	24 $\frac{5}{8}$	92	37 $\frac{1}{2}$
15	12 $\frac{1}{2}$	41	16 $\frac{7}{8}$	47	25	93	38 $\frac{1}{4}$
16	12 $\frac{5}{8}$	42	17 $\frac{1}{8}$	48	25 $\frac{3}{8}$	94	38 $\frac{7}{8}$
17	12 $\frac{3}{4}$	43	17 $\frac{3}{8}$	49	25 $\frac{5}{8}$	95	39 $\frac{5}{8}$
18	12 $\frac{7}{8}$	44	17 $\frac{5}{8}$	50	26 $\frac{1}{4}$	96	40 $\frac{1}{2}$
19	13	45	17 $\frac{7}{8}$	51	26 $\frac{5}{8}$	97	41 $\frac{1}{4}$
20	13 $\frac{1}{4}$	46	18 $\frac{1}{8}$	52	27	98	42 $\frac{1}{4}$
21	13 $\frac{3}{8}$	47	18 $\frac{3}{8}$	53	27 $\frac{1}{2}$	99	43 $\frac{1}{8}$
22	13 $\frac{1}{2}$	48	18 $\frac{5}{8}$	54	27 $\frac{7}{8}$	100	44 $\frac{1}{8}$
23	13 $\frac{5}{8}$	49	18 $\frac{7}{8}$	55	28 $\frac{5}{8}$		
24	13 $\frac{3}{4}$	50	19 $\frac{1}{4}$	56	28 $\frac{7}{8}$		
25	13 $\frac{7}{8}$	51	19 $\frac{1}{2}$	57	29 $\frac{1}{4}$		

Pèse-alcool de Lejeune. — Cet instrument est muni de deux échelles accolées l'une à l'autre, et dont la première indique les degrés centésimaux de *Gay-Lussac*, la seconde les proportions pour cent en poids d'alcool absolu ou les degrés pondéraux. Les corrections relatives à la température se font à l'aide de deux échelles complémentaires formées de petits chiffres mis en travers 40, 38, 36... inscrits en regard des degrés et qu'il faut lire 0,40, 0,38, 0,36. Ces nombres, ou coefficients de correction, indiquent en centièmes de degré alcoolique la variation qu'éprouve le degré observé pour un changement de température de 1 degré, la température normale étant supposée 15°. Une petite croix sépare sur l'échelle les degrés auxquels convient le même coefficient; ainsi 34 ou plutôt 0,34 est le coefficient des degrés pondéraux compris entre 47 et 81 grammes.

Supposons que la température soit à 25° et que l'instrument marque 80° *Gay-Lussac*; le coefficient de correction étant 0,30 pour 1 degré, pour 10 degrés la correction sera 3, qu'il faudra retrancher de 80, ce qui donne 77 pour la force réelle, résultat conforme à celui de la table donnée page 932. Si la température, au lieu d'être supérieure à 15°, était au-dessous, à 12° par exemple, il faudrait au contraire ajouter au degré 80 trois fois 0,50 ou 0,90. La correction des degrés pondéraux se fait de la même manière que celle des degrés volumétriques.]

A l'aide de la table suivante, on peut transformer les degrés volumétriques de *Gay-Lussac* en degrés pondéraux.

ALCOOL p. 100 en volume	ALCOOL p. 100 en poids	ALCOOL p. 100 en volume	ALCOOL p. 100 en poids	ALCOOL p. 100 en volume	ALCOOL p. 100 en poids	ALCOOL p. 100 en volume	ALCOOL p. 100 en poids
0,0	0,0	26,0	21,50	52,0	44,42	78,0	71,50
1,0	0,8	27,0	22,14	53,0	45,37	79,0	72,45
2,0	1,6	28,0	22,99	54,0	46,32	80,0	73,58
3,0	2,4	29,0	23,84	55,0	47,29	81,0	74,75
4,0	3,2	30,0	24,69	56,0	48,26	82,0	75,91
5,0	4,0	31,0	25,55	57,0	49,23	83,0	77,09
6,0	4,8	32,0	26,40	58,0	50,21	84,0	78,29
7,0	5,62	33,0	27,26	59,0	51,20	85,0	79,50
8,0	6,42	34,0	28,13	60,0	52,20	86,0	80,74
9,0	7,24	35,0	28,99	61,0	53,20	87,0	81,95
10,0	8,05	36,0	29,86	62,0	54,19	88,0	83,19
11,0	8,87	37,0	30,74	63,0	55,21	89,0	84,46
12,0	9,69	38,0	31,62	64,0	56,25	90,0	85,76
13,0	10,51	39,0	32,50	65,0	57,25	91,0	87,06
14,0	11,33	40,0	33,39	66,0	58,29	92,0	88,58
15,0	12,15	41,0	34,28	67,0	59,33	93,0	89,71
16,0	12,97	42,0	35,18	68,0	60,38	94,0	91,08
17,0	13,80	43,0	36,08	69,0	61,43	95,0	92,46
18,0	14,62	44,0	36,99	70,0	62,49	96,0	93,89
19,0	15,44	45,0	37,90	71,0	63,57	97,0	95,34
20,0	16,28	46,0	38,82	72,0	64,65	98,0	96,84
21,0	17,12	47,0	39,73	73,0	65,73	99,0	98,59
22,0	17,95	48,0	40,66	74,0	66,83	100,0	100,00
23,0	18,79	49,0	41,59	75,0	67,93		
24,0	19,62	50,0	42,52	76,0	69,04		
25,0	20,46	51,0	43,47	77,0	70,17		

[*Alcoomètre de Tralles.* — L'*alcoomètre de Tralles*, usité en Allemagne et en Russie, porte deux échelles; la première donne la richesse alcoolique centésimale en volume; elle a beaucoup d'analogie avec celle de *Gay-Lussac*, mais elle en diffère en ce que la densité de l'alcool absolu (100^{me} degré de l'échelle) adoptée par *Tralles* est un peu différente de celle de *Gay-Lussac*; en outre, les indications de l'instrument se rapportent à la température de 4° C. La seconde échelle donne la richesse alcoolique centésimale en poids. L'*alcoomètre de Tralles* est habituellement muni d'un thermomètre soudé à la partie inférieure du flotteur et servant en même temps de lest.

L'échelle de ce thermomètre ne donne pas la température exprimée en degrés thermométriques, mais bien la correction qu'il faut apporter au degré lu pour le ramener à ce qu'il serait à 4°.

Alcomètre de Sikes. — L'alcomètre de Sikes, dont on se sert en Angleterre, est tout à fait différent de celui de Gay-Lussac. Sikes a pris pour base de son échelle un alcool type ou esprit d'épreuve (*proof spirit*) très différent de l'alcool pur. A la température de 54° F. (= 10°,5 C.),

le poids de 1 litre de cet esprit est égal aux $\frac{12}{13}$ du poids d'un litre d'eau. A la même tempé-

ture, la richesse d'un liquide spiritueux est le nombre de litres de *preuve* que peut fournir un hectolitre de ce liquide. Ce nombre dépasse 100 quand le liquide est plus alcoolique que le type et il est plus petit que 100 dans le cas contraire. La densité absolue de l'esprit d'épreuve type est 0,919 774, et sa richesse alcoolique centésimale 57°,2. L'alcomètre de Sikes est en cuivre; sa tige porte 10 divisions, partagées chacune en 10 parties. Neuf petits poids en cuivre peuvent être fixés à la partie inférieure de l'instrument; on choisit celui qui fait arriver le niveau de la liqueur à essayer dans l'espace de 0 à 10 divisions. Ces poids sont tels que si l'on fait plonger la tige jusqu'au n° 10 dans un liquide, on mettra le niveau à zéro en substituant à ce poids celui qui lui est immédiatement plus fort. L'instrument sans poids marque zéro dans l'alcool concentré; il marque 10 dans l'eau distillée, lorsqu'il est chargé du poids le plus lourd. Des tables font connaître les corrections relatives à la température, et la quantité d'eau qu'il faut ajouter ou retrancher à une eau-de-vie donnée pour l'amener au degré de preuve.]

[**Désignations commerciales des alcools.** — Dans le commerce, les alcools reçoivent des noms qui varient avec leur richesse. On désigne sous le nom d'*eau-de-vie* les premiers produits de la distillation, qui marquent de 16 à 20° Cartier ou 37 à 53° Gay-Lussac, et l'on appelle *preuve de Hollande* ou *eau-de-vie ordinaire* celle qui marque 19° Cartier ou 50° Gay-Lussac, tandis que l'*eau-de-vie forte* est à 21 ou 22° Cartier (= 56 à 59° Gay-Lussac). Lorsque les alcools sont à des degrés supérieurs à ceux qui viennent d'être indiqués, ils portent le nom d'*esprits* et ils sont désignés par des nombres fractionnaires, qui indiquent, en poids, la quantité d'eau qu'il faut ajouter à chaque liquide alcoolique pour obtenir l'eau-de-vie ordinaire à 19° Cartier ou à 50° Gay-Lussac. Ainsi le *trois-cinq* ($\frac{3}{5}$) est de l'alcool à 29°,5 Cartier (= 77 à 78° Gay-Lussac), qui, mélangé dans la proportion de 3 parties avec 2 parties d'eau, donne 5 parties en poids d'eau-de-vie à 19° Cartier; le *trois-six* ($\frac{3}{6}$) est de l'alcool à 33° Cartier (= 85° Gay-Lussac), dont 3 parties mélangées à poids égal avec de l'eau produisent 6 parties d'eau-de-vie au même degré, c'est-à-dire à 19° Cartier. L'alcool à 36° Cartier (= 90° Gay-Lussac) porte ordinairement le nom d'*esprit rectifié*.]

Essai de la pureté de l'alcool¹. — [Les alcools de grains, de pommes de terre et de betteraves *imparfaitement rectifiés* renferment toujours des alcools homologues de l'alcool éthylique.

Pour découvrir ces alcools étrangers, on mélange le liquide suspect avec son volume d'éther, puis on ajoute deux fois ce volume d'eau. L'éther se sépare alors, en entraînant les alcools étrangers, que l'on peut caractériser après évaporation lente de l'éther. On peut retrouver facilement de cette façon l'alcool amylique.

Pour reconnaître la présence de l'alcool méthylique, qui peut provenir d'alcools dénaturés à l'aide du méthylène, on se sert de la méthode de Ch. Bardsy. Cette méthode repose sur la propriété que possède la méthylaniline,

¹ Voyez BOLLÉY, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^{me} édit. française, p. 855.

soumise à l'action d'agents oxydants, de fournir des matières colorantes violettes, tandis que dans les mêmes conditions l'éthylaniline donne des substances couleur acajou. On attaque l'alcool par de l'iode et du phosphore amorphe; les iodures obtenus, mis en contact avec de l'aniline, donnent de l'iodure d'éthyle et de l'iodure de méthyle, si l'alcool essayé renferme du méthylène. On isole les corps provenant de cette substitution, puis on les chauffe avec de l'azotate de cuivre. Si le produit de cette réaction donne une solution couleur acajou foncé, l'alcool essayé est pur; si cette nuance est violette, on peut être certain que l'alcool contient du méthylène (*Ch. Girard* ¹).

D. Savalle a imaginé récemment une méthode qui permet de déterminer avec une exactitude assez grande la quantité des impuretés renfermées dans un alcool ². Cette méthode consiste à comparer avec des types la couleur que prend l'alcool soumis à l'essai, lorsqu'on le mélange et qu'on le porte à l'ébullition avec un réactif particulier trouvé par *Savalle*. Les types sont au nombre de dix; celui qui est marqué zéro représente l'alcool parfaitement pur et les autres numéros sont formés avec de l'alcool mélangé avec des quantités croissantes d'impuretés (1 à 10 millièmes) et une certaine quantité du réactif *Savalle*, qui possède la propriété de communiquer à l'alcool une coloration rougeâtre, dont l'intensité est en rapport avec la proportion des impuretés. Pour faire un essai, on mesure au moyen d'un tube gradué dix centimètres cubes de l'alcool à vérifier et on les verse dans un matras. On y ajoute une quantité égale du réactif qui se trouve dans un flacon spécial, puis on chauffe le mélange sur la flamme d'une lampe à alcool, en ayant soin de l'agiter constamment. Une minute suffit à porter le liquide à l'ébullition; aussitôt le premier bouillon jeté, on arrête le chauffage, on verse le tout dans une des bouteilles vides qui se trouvent dans le nécessaire, et l'on fait la comparaison de la nuance produite avec celle de l'un des types; celui qui offre la couleur du mélange obtenu indique en millièmes la quantité des impuretés contenues dans l'alcool essayé.

Vinasses. — [*Détermination de la teneur en alcool.* — Afin de s'assurer si les vinasses contenaient encore de l'alcool, on en distillait autrefois une petite quantité dans un simple alambic. *Savalle* ayant remarqué que cette méthode donnait toujours des résultats erronés, a imaginé l'appareil représenté par la figure 246, à l'aide duquel on obtient des indications tout à fait exactes.

Dans la chaudière *a*, on introduit 10 litres de vinasses par une ouverture ménagée à cet effet dans le couvercle; on met de l'eau froide dans le manomètre *g*, dans l'analyseur *c* et dans le réfrigérant *d*, puis on allume le gaz amené par le conduit *h*. Le liquide contenu en *a* entre en ébullition; les vapeurs traversent la colonne *b* et viennent se condenser en *c*, d'où elles retombent à l'état liquide charger les dix plateaux de la colonne *b*. Après quelques instants de distillation intérieure, l'eau se trouve chaude en *c*, et alors les vapeurs les plus riches en alcool passent à la distillation, en se condensant dans le réfrigérant *d*, et s'écoulant dans l'éprouvette graduée *e*. Le volume du produit de la distillation

¹ *Documents sur les falsifications des substances alimentaires*, p. 198.

² [*D. Savalle* désigne sous le nom de *diaphanomètre* l'ensemble des réactifs et des ustensiles nécessaires pour l'essai des alcools d'après sa méthode, et il livre cet appareil, enfermé dans une boîte avec instruction, au prix de 150 francs.]

dépend de la teneur alcoolique du liquide essayé ; un produit de 100 C. C. renfermera tout l'alcool contenu dans les 10 litres de vinasse soumis à l'épreuve. Lorsque le volume du produit distillé a atteint 100 C. C., on est donc sûr qu'il contient tout l'alcool de 10 litres de vinasse ; il suffit alors de plonger dans l'éprouvette *e* un alcoomètre afin de connaître la richesse du produit. — *Savalle*

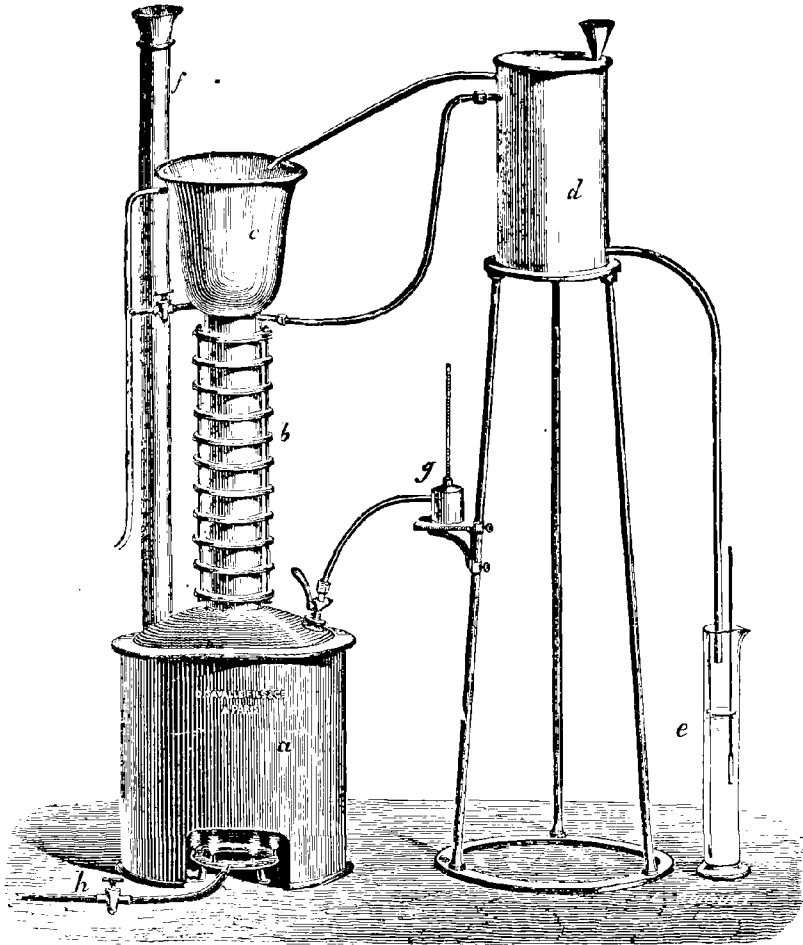


Fig. 246. Appareil de Savalle pour le dosage de l'alcool dans les vinasses.

applique également son appareil, en le modifiant un peu, à la sortie des vinasses des colonnes distillatoires ; dans ce cas, l'appareil fonctionne d'une manière continue, et l'on peut à chaque instant se rendre un compte exact de la marche de l'opération.

Ce même appareil, tel qu'il est représenté par la figure 246, est aussi très utile pour la détermination de la richesse alcoolique du vin et autres liquides fermentés, que l'on veut soumettre à la distillation ; voy. p. 863.]

Si les vinasses doivent être essayées au point de vue de leur valeur comme aliments pour le bétail, il faut déterminer la teneur en substance sèche, en protéine brute, en matière grasse, en substances non azotées, en cendre, etc.

Dans la vinasse destinée à la fabrication de la levure pressée, on doit doser les substances azotées solubles et le sucre, d'après les méthodes déjà indiquées.

Levure pressée. — La levure pressée doit être essayée au point de vue de sa couleur, de son odeur et de son aptitude à développer la fermentation; on doit aussi examiner si elle est susceptible de se conserver sans altération. Dans certaines circonstances le microscope peut aussi être employé avec avantage.

Pour se rendre compte de l'aptitude à développer la fermentation, on mélange 10 gr. de levure avec 400 C. C. d'une solution de sucre de canne à 10 pour 100 et on laisse fermenter à la température de 30°; on dose par distillation l'alcool produit en un temps déterminé (24 heures). Il est plus simple de déterminer l'acide carbonique produit en se servant de l'appareil indiqué pour l'essai des mélasses (voy. p. 914).

[Zincholle¹ a imaginé récemment, sous le nom de *zymomètre*, un appareil à l'aide duquel on peut apprécier l'énergie et par suite la valeur d'une levure, et permettant aussi de suivre la marche d'une fermentation. Le *zymomètre* est basé sur la production de l'acide carbonique en un temps donné, production qui est la conséquence du dédoublement de la maltose.]

Examen microscopique. — On ne se sert du microscope pour se rendre compte de la qualité de la levure que dans des cas anormaux, par exemple lorsqu'on a affaire à un produit plus ou moins altéré ou contenant de grandes quantités de bactéries. Le microscope rend surtout de grands services dans les recherches comparatives sur les changements survenus dans la qualité de la levure dans une seule et même fabrique, dès qu'il s'agit, pour des raisons pratiques, de produire une levure offrant un aspect déterminé. Il faut alors faire attention à la grandeur des cellules, à l'uniformité de cette grandeur, à la forme (ovale ou ronde), à l'épaisseur de parois des cellules, à la nature du contenu de celles-ci : distribution des vacuoles, plasma plus ou moins finement granuleux, présence de gouttelettes graisseuses. Le procédé proposé par *Lintner* pour distinguer les cellules saines d'avec les cellules malades, procédé qui repose sur la facilité plus ou moins grande avec laquelle les cellules absorbent les matières colorantes (bleu d'aniline) — qui sont absorbées plus facilement par les cellules malades — ne présente jusqu'à présent aucune importance pour la fabrication de l'alcool.

¹ *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXV, p. 56, 1881.

CHAPITRE XVII

VINAIGRE, ACIDE ACÉTIQUE, ACÉTATES, ESPRIT DE BOIS ou ALCOOL MÉTHYLIQUE.

I. GÉNÉRALITÉS

Les sources de la formation de la molécule acide acétique sont nombreuses et variées. L'alcool et le bois sont, dans la grande industrie, les *matières premières* pour la production du vinaigre, que nous pouvons considérer comme un acide acétique très étendu et mélangé, suivant les besoins, avec des substances colorantes, empyreumatiques ou aromatiques.

L'alcool se transforme par oxydation en acide acétique, et cette oxydation peut être produite par des substances à action oxydante énergique, par le noir de platine ou à l'aide de l'oxygène de l'air (fermentation acétique). Le noir de platine et les substances analogues n'ont pas pu jusqu'à présent être employées par la grande industrie. La préparation en grand du vinaigre avec l'alcool a lieu généralement d'après le principe du procédé de fabrication rapide.

Les conditions de la formation du vinaigre (fermentation acétique) sont :

1° Un liquide pauvre en alcool, en contenant tout au plus 12 pour 100 en volume ;

2° L'accès de l'air ;

3° Une température de 20 à 35° ;

4° La présence de bactéries du vinaigre (*Mycoderma aceti*) comme ferment, avec les aliments nécessaires pour ces organismes.

Le liquide qui doit être transformé en vinaigre est un mélange d'alcool étendu avec du vinaigre et généralement aussi avec un peu de bière.

Le principe de la formation du vinaigre avec les liquides contenant de l'alcool permet, on le comprend, de préparer du vinaigre avec les liquides alcooliques les plus différents (vin, bière, cidre, poiré, etc.), ainsi qu'avec tout fruit riche en sucre ou en amidon ou une substance végétale contenant ces principes. Bien que les produits de la fabrication par le procédé rapide soient surtout ceux que l'on rencontre dans le commerce, on trouve aussi très fréquemment ceux qui ont été obtenus avec le vin, la bière, etc.

Le *traitement du bois* (hêtre, chêne, etc.) en vue de la préparation de l'acide acétique consiste en une distillation sèche, dans laquelle il se forme, outre le charbon de bois, des produits gazeux, des produits liquides composés de

substances ayant des poids spécifiques différents, ce qui permet d'effectuer tout d'abord une séparation mécanique. La partie aqueuse spécifiquement plus légère renferme surtout l'acide acétique mélangé avec des proportions plus ou moins grandes des homologues des acides gras volatils et que la grande industrie chimique cherche tout d'abord à combiner au calcium ou au sodium, afin d'obtenir un acétate qui, après avoir été dépouillé des produits empyreumatiques, fournit de l'acide acétique par distillation avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique.

Les *matières colorantes* que l'on ajoute habituellement au vinaigre sont : le caramel et les extraits de myrtille et de mauve, et on emploie comme *substances aromatiques* l'estragon (*Artemisia dracunculus*), le céleri, le persil, le poivre, les roses, les oranges, la marjolaine, les échalotes, etc.

2. VINAIGRE D'ALCOOL

Matières premières. — Alcool. — La détermination de la valeur de l'alcool employé dans la fabrication du vinaigre est effectuée d'après les méthodes qui ont été décrites dans le Chapitre XVI, pour l'essai du produit de la fabrication de l'alcool (voy. p. 950).

Vin, bière, jus de fruits fermentés, etc. — L'essai de ces liquides au point de vue de leur teneur en alcool doit être fait par distillation (voyez pages 829 et 860).

Eau. — L'eau douce est la plus convenable. Les eaux ferrugineuses, celles qui contiennent beaucoup de chlorure de sodium, ainsi que les eaux chargées de sels calcaires (eaux dures), peuvent avoir des inconvénients.

Pour rechercher la présence du *fer*, qui généralement se trouve dans l'eau sous forme de carbonate, on peut faire bouillir pendant longtemps 2 à 3 litres d'eau, en remplaçant par de l'eau distillée l'eau qui s'évapore : le fer est alors précipité à l'état d'hydroxyde. Dans ce précipité on peut ensuite déterminer facilement la quantité du fer ; à cet effet, on dissout le précipité dans de l'acide sulfurique étendu bouillant, on réduit le peroxyde de fer par l'hydrogène à l'état naissant, en ajoutant du zinc dans la dissolution, et on titre avec une solution de permanganate de potassium de richesse connue.

Le *chlorure de sodium* peut être dosé avec une solution normale décime d'azotate d'argent, en présence de chromate de potassium. (900 C. C. d'eau, additionnés de quelques gouttes d'une solution concentrée de chromate de potassium, sont mélangés avec la liqueur décime d'argent jusqu'à coloration rouge persistante. 1 C. C. de solution décime d'argent = 0,00354 gr. Cl = 0,00584 gr. NaCl.)

Pour déterminer la *dureté de l'eau*, on se sert d'une dissolution de savon (liqueur hydrotimétrique) dont le titre a été déterminé à l'aide d'une solution de chlorure de calcium de richesse connue. Voyez Chap. I. Méthode hydrotimétrique, p. 10.

Fabrication. — Pendant le cours de la fabrication du vinaigre avec l'alcool, on essaye fréquemment le liquide à acétifier afin de se rendre compte de sa teneur en acide acétique déjà formé (et quelquefois aussi en aldéhyde) ; on se sert pour cela des méthodes en usage pour l'essai du produit, lesquelles seront indiquées plus loin (voy. Produit).

[Au lieu de déterminer la teneur en acétique, il vaut mieux constater par des essais successifs la disparition de l'alcool au fur et à mesure de sa transformation en acide acétique. Mais le dosage de l'alcool mélangé avec de l'acide acétique ne peut pas être effectué facilement par distillation, d'abord parce que l'acide acétique distille en même temps que l'alcool, à moins qu'il ait été préalablement saturé, et ensuite parce que l'alcoomètre ne donne pas des indications suffisamment précises avec des liquides alcooliques aussi faibles. L'*ébulliomètre de Salleron*, décrit à propos du dosage de l'alcool dans les vins (Chap. XV, p. 864), est au contraire très convenable pour cette détermination. Mais pour que cet instrument puisse être appliqué à l'essai de liquides en voie d'acétification, il faut faire subir à son échelle une modification spéciale, parce que l'acide acétique influe sur la température d'ébullition des liquides alcooliques. *Salleron* a déterminé cette influence et, pour en tenir compte, il a gravé sur les deux échelles ébulliométriques, *eau et alcool* et *vins ordinaires*, des index qui représentent le zéro de l'échelle quand on essaye des liquides contenant de l'alcool et de l'acide acétique. Ainsi, quand on règle l'appareil en faisant bouillir de l'eau, comme il a été dit page 865, si le thermomètre marque 99°,8, on amène la division 99,8 de l'échelle centrale devant l'index situé près du zéro des échelles alcooliques, on serre l'écrou; l'instrument est alors réglé. Il est bien entendu que, si le liquide essayé est du *vinaigre d'alcool*, on lit la richesse alcoolique sur l'échelle gauche: *Eau et alcool*, tandis que s'il s'agit du *vinaigre de vin*, la lecture s'effectue sur l'échelle droite: *Vins ordinaires*.

Balling et plus récemment *F. Salomon*¹ ont imaginé des aréomètres (alcoolo-acétomètres) destinés à suivre les progrès de la transformation de l'alcool en acide acétique pendant le cours de la fabrication du vinaigre.]

Rendement. — Théoriquement, 100 gr. d'alcool fournissent 130,4 gr. d'hydrate d'acide acétique et 59,1 gr. d'eau, ou 1 kilogr. d'alcool donne 1,304 kilogr. d'hydrate d'acide acétique et 0,591 kilogr. d'eau.

Bronner a calculé la table ci-contre (p. 945), qui permet de se rendre compte du rendement que peut fournir un liquide alcoolique d'une richesse déterminée.

Produit: Vinaigre. — Les vinaigres du commerce peuvent être distingués d'après leur teneur en hydrate d'acide acétique (C²H⁴O²), qui varie depuis 2 à 15 et à 14 p. 100. Les *esprits de vinaigre* (vinaigres double, triple) renferment de 6 à 12 et 14 p. 100 d'hydrate d'acide acétique, les *vinaigres de vin* de 6 à 9 pour 100, les *vinaigres de bière*, de *cidre* ou de *poiré* de 2 à 7 p. 100, le *vinaigre d'alcool* (procédé rapide) de 3 à 5 p. 100.

Un bon *vinaigre de table* doit contenir au moins 3 p. 100 d'hydrate d'acide acétique.

Suivant les matières premières employées, les différentes sortes de vinaigre renferment des substances colorantes ou aromatiques qui les caractérisent.

Le *vinaigre de vin*, de couleur blanc jaunâtre ou rouge, offre un poids spécifique de 1,018 à 1,020; il renferme, outre l'acide acétique, des traces d'acide tartrique et d'acide malique libres, de la crème de tartre, un peu de glycérine, de l'acide succinique, ainsi que des quantités plus ou moins grandes des éléments

¹ *Moniteur scientifique*, 1881, p. 989.

MÉLANGE contenant alcool p. 100 en volume	Un mélange composé en kilogrammes de :		donne :		En totalité : Vinaigre	Le vinaigre contient : hydrate d'acide acé- tique pour 100
	Alcool	Eau	Hydrate d'acide acétique	Eau		
1	0,8	99,2	1,0	99,5	100,5	1,0
2	1,6	98,4	2,1	99,0	101,1	2,1
3	2,4	97,4	3,1	98,5	101,6	3,1
4	3,2	96,8	4,2	98,0	102,2	4,1
5	4,0	96,0	5,2	97,6	102,8	5,1
6	4,8	95,2	6,3	97,1	103,5	6,0
7	5,6	94,4	7,5	96,6	103,9	7,0
8	6,4	93,6	8,5	96,1	104,4	8,0
9	7,2	92,8	9,4	95,6	105,0	8,9
10	8,0	91,9	10,4	95,0	105,4	9,9
11	8,9	91,1	11,6	94,6	106,2	10,9
12	9,7	90,3	12,6	94,1	106,7	11,8

du bouquet du vin qui a servi à le préparer (éther acétique, etc.) et des traces d'aldéhyde.

Le *vinaigre de bière* est jaunâtre, son poids spécifique est égal à 1,022; il est riche en éléments secondaires : albuminates solubles, dextrine, sucre (maltose); il contient aussi des phosphates et en général les éléments de l'extrait de malt.

Les *vinaigres de fruits* (de cidre, de poiré, etc.) contiennent, outre l'acide acétique, les principes du jus des fruits dont ils proviennent, et surtout des malates, de l'acide succinique, de l'acide malique; leur densité est égale à 1,013.

Le *vinaigre d'alcool* renferme, indépendamment de l'acide acétique, les éléments minéraux de l'eau qui a été employée pour la préparation du liquide à acétifier, ainsi que du caramel et des traces d'aldéhyde.

Le *vinaigre de betteraves*, que l'on rencontre aussi dans le commerce, bien que plus rarement que les autres sortes, est riche en éléments minéraux, en matières colorantes; il contient des restes de substances azotées, des traces de sucre, etc.

Détermination de la teneur en acide acétique. — Méthode aréométrique. — Lorsqu'on mélange l'acide acétique avec de l'eau, il se comporte d'une façon toute particulière au point de vue du poids spécifique. Si l'on mélange un hydrate d'acide acétique avec de l'eau jusqu'à 50 p. 100, il se produit une contraction, le poids spécifique est égal à 1,0748; à partir de cette proportion jusqu'à 127 p. 100, le poids spécifique s'abaisse de nouveau et il atteint celui de l'hydrate d'acide acétique, c'est-à-dire 1,0553. On a dressé différentes tables pour la détermination de la teneur en hydrate d'acide acétique d'après le poids spécifique; parmi ces tables, celle de A. C. Oudemans doit être considérée comme la meilleure. (Mollerat, Mohr, Ure, etc., se sont occupés de la même question.)

On voit, d'après cette table (p. 944), qu'un acide à 45 p. 100 d'hydrate d'acide

acétique, par exemple, offre le même poids spécifique que l'hydrate lui-même. en outre qu'un acide d'un poids spécifique de 1,0748 contient 77 à 80 p. 100 d'hydrate, et qu'aux poids spécifiques entre 1,055 et 1,0748 correspondent deux acides étendus, un avec moins de 77, l'autre avec plus de 80 p. 100 d'hydrate d'acide acétique.

Table indiquant la teneur d'un acide acétique en hydrate, d'après A.-C. Oudemans (poids spécifique à 15°).

HYDRATE d'acide acétique p. 100	POIDS SPÉCIFIQUE	HYDRATE d'acide acétique p. 100	POIDS SPÉCIFIQUE	HYDRATE d'acide acétique p. 100	POIDS SPÉCIFIQUE	HYDRATE d'acide acétique p. 100	POIDS SPÉCIFIQUE
100	1,0553	74	1,0744	48	1,0598	22	1,0511
99	1,0580	73	1,0742	47	1,0589	21	1,0298
98	1,0604	72	1,0740	46	1,0580	20	1,0284
97	1,0625	71	1,0737	45	1,0571	19	1,0270
96	1,0644	70	1,0735	44	1,0562	18	1,0256
95	1,0660	69	1,0729	43	1,0552	17	1,0242
94	1,0674	68	1,0725	42	1,0543	16	1,0228
93	1,0686	67	1,0721	41	1,0535	15	1,0214
92	1,0696	66	1,0717	40	1,0532	14	1,0200
91	1,0705	65	1,0712	39	1,0513	13	1,0185
90	1,0715	64	1,0707	38	1,0502	12	1,0171
89	1,0720	63	1,0702	37	1,0492	11	1,0157
88	1,0726	62	1,0697	36	1,0481	10	1,0142
87	1,0731	61	1,0691	35	1,0470	9	1,0127
86	1,0736	60	1,0685	34	1,0459	8	1,0113
85	1,0739	59	1,0679	33	1,0447	7	1,0098
84	1,0742	58	1,0675	32	1,0436	6	1,0083
83	1,0744	57	1,0666	31	1,0424	5	1,0067
82	1,0746	56	1,0660	30	1,0412	4	1,0052
81	1,0747	55	1,0653	29	1,0400	3	1,0037
80	1,0748	54	1,0646	28	1,0388	2	1,0022
79	1,0748	53	1,0638	27	1,0375	1	1,0007
78	1,0748	52	1,0631	26	1,0363	0	0,9992
77	1,0748	51	1,0625	25	1,0350		
76	1,0747	50	1,0615	24	1,0337		
75	1,0746	49	1,0607	23	1,0324		

Si l'on tient compte de cette circonstance et si, en outre, on considère que tous les vinaigres renferment, indépendamment de l'acide acétique, des substances (colorantes, aromatiques), qui influent sur le poids spécifique, il est évident que l'on ne doit jamais avoir recours à l'essai aréométrique (à l'aide du *pèse-vinaigre* ou *acétimètre*¹⁾ pour déterminer la teneur en acide acétique d'un vinaigre, de

¹ [Cet instrument, qui maintenant n'est plus employé, est un aréomètre de Baumé ne portant que les 2 ou 3 degrés supérieurs; le premier est marqué 10, le deuxième 20, etc. Les vinaigres de vin livrés au commerce marquent généralement 22° à l'acétimètre (= 2°2 Baumé).]

l'acide acétique ou d'un liquide en voie d'acétification, et que la détermination de cette teneur doit toujours être effectuée par voie acidimétrique.

Méthode acidimétrique. — L'essai du vinaigre par voie acidimétrique peut être effectué avec les appareils ordinaires de l'analyse volumétrique ou bien à l'aide des instruments (*acétimètres*) imaginés spécialement pour cet usage par *Otto* et par *Réveil* et *Salleron*.

D'après la première méthode, on procède de la manière suivante :

Des vinaigres qui ne sont pas trop colorés, on prend 10 C. C., que l'on étend avec un égal volume d'eau distillée, puis on ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol ou mieux encore d'une solution de phénolphthaléine (1 : 400) et l'on titre avec une solution alcaline normale, jusqu'à neutralisation complète, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il y ait une trace d'alcali en excès. Avec la teinture de tournesol comme indicateur, on doit recommander aux personnes peu exercées de procéder de la manière suivante, afin de pouvoir reconnaître plus sûrement la neutralisation : On verse dans un gobelet de verre un volume d'eau distillée égal à celui du vinaigre étendu d'eau et l'on ajoute la même quantité de teinture de tournesol. On place le liquide sur un fond blanc à côté de l'acide acétique étendu et maintenant on verse l'alcali normal dans ce dernier jusqu'à ce qu'on ait obtenu exactement la coloration bleue primitive, qu'offre l'eau colorée avec le tournesol. Il faut toujours neutraliser jusqu'à l'apparition de la coloration bleue.

Avec la solution de phénolphthaléine, la fin de la neutralisation est indiquée par la coloration rouge apparaissant immédiatement.

Le nombre des centimètres cubes d'alcali normal employés, divisé par deux, donne directement la teneur en acide acétique anhydre, que l'on peut facilement convertir en hydrate, puisque 51 d'acide acétique anhydre correspondent exactement à 60 d'hydrate d'acide acétique ($51 : 60 = 4 : x$).

(Dans l'essai tel qu'il vient d'être décrit, lequel est tout à fait convenable pour le vinaigre de table du commerce, on néglige le poids spécifique, qui pour les vinaigres ordinaires est en moyenne de 1,011. 100 C. C. d'alcali normal indiquent 5,1 gr. d'acide acétique anhydre ; à la rigueur, il faudrait, par conséquent peser pour l'essai $5,1 \times 1,011 = 5,04$ gr. Dans ce cas, ces $\frac{1}{100}$ de C. C. peuvent cependant être négligés.)

On obtient des résultats plus exacts, ce qui est absolument nécessaire pour les vinaigres forts et les acides acétiques de différentes concentrations, en pesant des liquides contenant de l'acide acétique les quantités nécessaires pour l'essai ; il faut alors prendre l'équivalent, exprimé en décigrammes, par conséquent 5,1 gr., si l'on veut connaître la quantité de l'acide acétique anhydre, et 6,0 gr., s'il s'agit de déterminer directement la proportion de l'hydrate d'acide acétique.

Dans ce cas, le nombre des centimètres cubes d'alcali normal employés donne directement la teneur centésimale en acide acétique.

Mais, si l'on veut éviter la pesée, il faut toujours, avant de mesurer l'échantillon de vinaigre, déterminer le poids spécifique de celui-ci à l'aide de l'aréomètre ou d'une autre manière et en tenir compte dans le calcul. Si, par exemple, le poids spécifique du vinaigre essayé est 1,018 et si l'on emploie pour l'essai

acidimétrique 10 C. C., ces 10 C. C. pèsent évidemment $10 \times 1,018 = 10,18$ gr. En général, on peut se servir pour ces déterminations de la formule suivante :

$$p = 0,6 \times \frac{n}{s},$$

dans laquelle, si l'on emploie pour l'essai 10 C. C. de vinaigre, n est le nombre des centimètres cubes d'alcali normal, s le poids spécifique du vinaigre et p la teneur centésimale en poids en hydrate d'acide acétique.

Il est évident que l'on peut aussi préparer d'une autre manière les solutions alcalines normales (potasse, soude, ammoniacque normales), de façon que, comme le recommande *Bronner*, chaque centimètre cube de liqueur normale indique 1 pour 100 d'hydrate d'acide acétique, si l'on prend pour l'essai 10 C. C. de vinaigre. Dans ce cas, l'alcali normal doit être préparé de telle sorte que 10 C. C. neutralisent exactement 16 $\frac{2}{5}$ C. C. d'acide oxalique normal.

Si l'on a à essayer des vinaigres *fortement colorés*, la solution de phénolphtaléine et le tournesol sont des indicateurs incertains, et il faut employer du papier de tournesol, que pendant la neutralisation on touche de temps en temps avec le liquide, jusqu'à ce qu'on ait atteint le point de neutralité.

Enfin, on peut avoir à essayer des vinaigres qui renferment des *produits empyreumatiques* ou des *acides libres*, dans lesquels un essai acidimétrique direct est par suite impossible.

En pareil cas, on neutralise par le carbonate de potassium ou de sodium, ou par l'eau de baryte les échantillons à essayer, après en avoir déterminé le poids spécifique, puis on distille au bain-marie en ajoutant de l'acide phosphorique et poussant la distillation presque jusqu'à siccité (*Frésenius*). Le résidu est encore soumis à une nouvelle distillation avec un peu d'eau, et dans les deux liquides distillés réunis on procède à l'essai acidimétrique. (Voyez aussi page 952 : Dosage des acides minéraux d'après *Witz*.)

Préparation des solutions normales pour l'essai acidimétrique du vinaigre.

Acide oxalique normal : On dissout dans un litre d'eau, à 60 ou 70° ou à la chaleur solaire, 63 gr. d'acide oxalique chimiquement pur, cristallisé et desséché. Pour purifier l'acide oxalique, on le fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool ou dans de l'eau bouillante contenant de petites quantités d'acide chlorhydrique ou azotique.

Alcali normal : On dissout dans 950 gr. environ d'eau distillée 39 gr. d'hydroxyde de sodium pur (soude caustique) ou 56,41 gr. d'hydroxyde de potassium; on procède ensuite à des essais répétés, avec l'acide oxalique normal, en employant les indicateurs mentionnés plus loin, de façon à déterminer la quantité d'eau qu'il faut ajouter à l'alcali normal pour que ce dernier et l'acide normal se neutralisent complètement à volumes égaux.

Solution d'ammoniacque normale : On peut se servir d'une ammoniacque quelconque, mais il faut avant tout en déterminer le poids spécifique, afin de savoir combien il faut y ajouter d'eau, afin de fixer exactement son titre par des essais de saturation. A l'aide de la table ci-contre (p. 947), dressée par *Bronner*, il est facile de s'orienter. Si l'ammoniacque offre, par exemple, un poids spécifique de 0,9602, il faut en étendre 181,9 C. C. à 1 litre avec de l'eau.

Solution de phénolphtaléine : On dissout 1 gr. de phénolphtaléine dans 400 gr. d'alcool étendu.

Teinture de tournesol : On lave avec un peu d'eau distillée froide une certaine quantité de tournesol du commerce et, dans un vase ouvert placé à l'abri des vapeurs acides, on le met ensuite en contact avec de l'eau pendant 24 heures en agitant de temps en temps. On conserve cette solution, clarifiée par le repos ou filtration sur du papier suédois, dans des flacons ouverts ou imparfaitement couverts avec du papier.

AMMONIAQUE LIQUIDE		Pour 1 litre de solution d'ammoniaque normale, il faut		Pour 1 litre d'ammoniaque liquide (voy. plus loin), il faut	
Teneur centésimale	Poids spécifique	en grammes	en centim. cubes	en grammes	en centim. cubes
10,000	0,9593	170,00	177,2	283,3	295,3
9,875	0,9597	172,56	179,6	286,9	298,9
9,750	0,9602	174,72	181,9	290,6	302,6
9,625	0,9607	177,08	184,3	294,3	306,3
9,500	0,9612	179,44	186,6	298,2	310,2
9,375	0,9616	181,80	189,0	302,2	314,2
9,250	0,9621	184,16	191,4	306,3	318,4
8,125	0,9626	186,52	193,7	310,6	322,7
9,000	0,9631	188,89	196,1	314,8	326,8
8,875	0,9636	191,84	199,1	319,2	331,3
9,750	0,9641	194,79	202,0	323,8	335,7
8,625	0,9645	197,74	205,0	328,4	340,5
8,500	0,9650	200,69	207,9	333,3	345,4

Bronner donne les indications suivantes relativement à la préparation des solutions titrées d'ammoniaque et de soude, qui conviennent pour la grande industrie :

1° Pour avoir une solution d'ammoniaque ou de soude, qui, en employant 10 gr. de vinaigre (ou un nombre correspondant de centimètres cubes, déterminé à l'aide du poids spécifique), dont chaque centimètre cube employé indique 1 pour 100 d'acide acétique anhydre, il faut que 19,6 C. C. d'acide oxalique normal saturent 10 C. C. de solution alcaline normale. Une solution d'ammoniaque se trouvant dans ces conditions, offre un poids spécifique de 0,9857 à 14°.

2° Une solution d'ammoniaque dont 10 C. C. saturent dans les mêmes conditions 19,6 C. C. d'acide oxalique normal, indique pour chaque centimètres cube 1/10 pour 100 d'acide acétique anhydre et possède un poids spécifique de 0,9985.

3° Une ammoniaque liquide dont 10 C. C. saturent 16,6 C. C. d'acide oxalique normal, indique par chaque centimètre cube employé 1 pour 100 d'hydrate d'acide acétique et offre un poids spécifique de 0,9878.

Acétimètre de Otto. — L'*acétimètre* construit par *Otto* est un tube de verre fermé inférieurement, long de 12 cm. et d'un diamètre de 17 millimètres (fig. 247). Il est gradué de la manière suivante : la capacité limitée par le trait *a* est de 1 C. C., celle comprise entre *a* et *b* est égale à 10 C. C., enfin celles entre *b*, *c*, *d* et *e* sont chacune de 2 C. C. et sont elles-mêmes partagées en 4 parties. Les nombres 1,2,3,... 12 indiquent directement les teneurs centésimales en acide acétique anhydre¹.

Pour se servir de l'instrument, on verse d'abord jusqu'en *a* de la teinture de tournesol, puis on remplit *ab* avec le vinaigre à essayer et ensuite, en agitant, on verse une solution alcaline normale (de

¹ Le trait *β* permet de se servir aussi de l'instrument pour les liquides contenant plus de 12 pour 100 d'acide acétique. On ne remplit alors avec le vinaigre que la capacité comprise entre *a* et *β*, on verse de l'eau jusqu'en *b* et ensuite on double le résultat, parce que le volume compris entre *a* et *β* est juste la moitié de celui entre *a* et *b*. Mais le procédé n'est pas exact pour les vinaigres concentrés, si l'on n'apporte pas une correction pour la différence qui existe entre le poids spécifique de l'eau et celui de l'acide acétique.

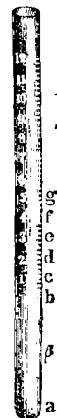


Fig. 247.
Acétimètre de Otto.

soude, de potasse ou d'ammoniaque), jusqu'à ce que la couleur rouge du liquide soit devenue bleue. Si, par exemple, on a été obligé d'ajouter de l'alcali normal jusqu'au nombre 4, le vinaigre essayé contient 4 pour 100 d'acide acétique anhydre, qu'il est facile de convertir en hydrate d'acide acétique, comme il a été dit précédemment.

[*Acétimètre de Réveil et Salleron.* — Cet appareil, qui est employé en France par le commerce et les octrois des grandes villes, consiste en un tube de verre gradué (fig. 248), portant à sa partie inférieure un premier trait marqué zéro, au-dessous duquel est gravé le mot *vinaigre*, et qui indique la quantité de vinaigre qu'il faut employer pour l'essai. Au-dessus du zéro, sont gravées les divisions 1, 2, 3, 4, ... destinées à indiquer la richesse du vinaigre essayé en acide acétique monohydraté. Indépendamment de ce tube, on a besoin, pour faire un essai :

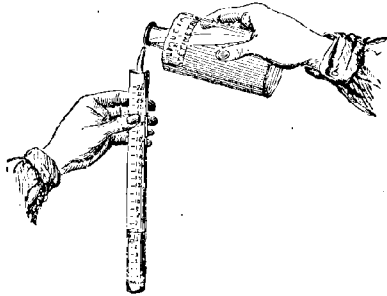


Fig. 248. Acétimètre de Réveil et Salleron.

1° d'une pipette (fig. 249) portant un seul trait marqué 4 C. C. et servant à mesurer exactement la quantité de vinaigre nécessaire pour chaque expérience; 2° d'une *liqueur acétimétrique* titrée, que l'on prépare de la manière suivante : on dissout 45 gr. de borax pur dans un litre d'eau; on colore la solution en bleu avec quelques gouttes de teinture de tournesol et on y ajoute 11 gr. de soude caustique; 20 C. C. de cette liqueur doivent saturer exactement 4 C. C. d'acide sulfurique normal de *Gay-Lussac* (formé de 100 gr. d'acide sulfurique monohydraté dissous dans l'eau distillée, de manière à produire le volume de 1 litre).

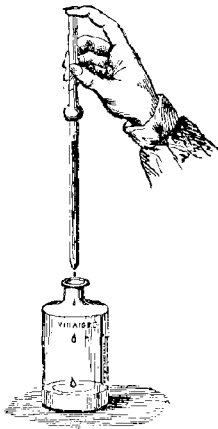


Fig. 249. Pipette pour mesurer le vinaigre.

Pour faire un essai, on prend avec la pipette 4 C. C. du vinaigre, qu'on laisse tomber dans l'acétimètre, et l'on verse par-dessus, par petites portions et en secouant le tube, de la liqueur acétimétrique, jusqu'à ce que le mélange prenne une teinte violacée uniforme, à laquelle on reconnaît que l'acide est saturé. On s'arrête alors et on lit le chiffre correspondant à la division où se trouve le niveau du liquide. Ce chiffre donne la quantité d'acide acétique pur contenue dans le vinaigre, quantité exprimée en centièmes de son volume; 8 degrés, par exemple, signifient qu'un hectolitre du vinaigre essayé renferme 8 litres d'acide acétique cristallisable pur ou monohydraté. — Afin que la teinte violacée indiquant la neutralisation soit plus facilement reconnue par les expérimentateurs peu habitués aux manipulations chimiques, *Salleron* a composé un tableau qui contient, imprimées sur du satin, les teintes caractéristiques prises par le vinaigre : 1° quand il est incomplètement saturé par la liqueur acétimétrique; 2° quand il a reçu une addition de liqueur qui a dépassé la neu-

tralisation, et 3° enfin la couleur type du mélange exactement neutralisé.]

[**Recherche et dosage du bitartrate de potassium dans le vinaigre.** — Le vinaigre de vin renfermant seul du bitartrate de potassium, la présence de ce corps pourra servir à faire reconnaître l'origine du vinaigre, ou au moins indiquer qu'il contient du vinaigre de vin.

Pour *rechercher* le bitartrate de potassium, on ajoute un peu de perchlorure de fer au vinaigre fortement concentré par évaporation, on fait bouillir le mélange, puis on le sature par un léger excès de potasse caustique et on filtre. Si le vinaigre renfermait de la crème de tartre, elle a été transformée par le perchlorure de fer en tartrate ferrico-potassique, dont la présence est décelée dans le liquide filtré par l'hydrogène sulfuré (précipité noir).

Pour *doser* le bitartrate de potassium, on procède de la manière suivante¹ : On évapore au bain-marie à consistance sirupeuse 100 C. C. de vinaigre, puis on traite le résidu par l'alcool à 90°, on filtre et on lave à l'alcool tant que celui-ci reste acide. On dissout le résidu sur le filtre avec 10 C. C. environ de solution de potasse décime. Le bitartrate de potassium est ainsi transformé en un tartrate neutre. On sature le liquide par l'acide acétique et on l'étend avec de l'eau de chaux parfaitement limpide, qui donne naissance à un précipité de tartrate de calcium; on laisse déposer ce dernier pendant 24 heures, on le porte sur un filtre, on le dessèche et on le calcine après y avoir ajouté quelques gouttes de carbonate d'ammonium. Il se forme du carbonate de calcium, que l'on pèse ou l'on dose par perte d'acide carbonique. 100 de carbonate de calcium correspondent à 188 de crème de tartre.]

Distinction des différentes sortes de vinaigres. — Il n'est pas très facile de reconnaître avec une certitude complète la provenance d'un vinaigre; voici cependant quelques indications qui pourront être utilisées (voy. aussi p. 942).

[Le *vinaigre de vin* laisse par évaporation un extrait² visqueux très acide, de couleur jaune brunâtre renfermant les sels qui existaient dans le vin; le poids moyen de cet extrait est égal à 20 grammes par litre; les limites extrêmes de l'extrait du vinaigre de vin doivent être comprises entre 10,8 et 22 gr. par litre. L'azotate d'argent, l'oxalate d'ammonium et le chlorure de baryum donnent dans le vinaigre de vin des précipités plus ou moins abondants, mais faibles; l'acétate basique de plomb y produit un précipité blanc.

Le *vinaigre d'alcool* laisse à l'évaporation une proportion très faible d'un extrait coloré qui, incinéré, donne une très petite quantité de matières fixes.]

Le *vinaigre de bière* donne naissance à une mousse caractéristique lorsqu'on l'agite; acidifié par l'acide azotique, puis traité par le molybdate d'ammonium, il donne la réaction caractéristique de l'acide phosphorique; en outre, lorsqu'on l'évapore à la moitié de son volume et qu'on le mélange avec deux volumes d'alcool, il s'y forme un précipité floconneux qui, en solution aqueuse, réduit les sels de cuivre en présence d'un alcali libre.

[Le vinaigre de bière laisse par évaporation un extrait légèrement amer, ne contenant pas de crème de tartre et dont le poids est égal à 60 gr. par litre en

¹ CH. GIRARD, *Documents sur les falsifications*, p. 206.

² [L'extrait des vinaigres s'obtient de la même manière que celui des vins; voy. Chap. XV, p. 869.]

moyenne, il est abondamment précipité par l'oxalate d'ammonium et le chlorure de baryum, légèrement par l'azotate d'argent.]

Les *vinaigres de cidre et de poiré* renferment de l'acide malique, qui permet de les reconnaître facilement, et aussi de découvrir leur présence dans les vinaigres de vin, d'alcool, etc. Ces vinaigres concentrés par évaporation donnent dans ce cas avec l'acétate de plomb des précipités blancs, dans lesquels on peut facilement découvrir l'acide malique, après décomposition par l'hydrogène sulfuré. Il suffit aussi de traiter par l'eau bouillante le précipité obtenu par l'acétate de plomb : après un repos de plusieurs heures, il se sépare des cristaux de malate de calcium, qui fondent sous l'eau lorsqu'on les chauffe.

[Les vinaigres de cidre et de poiré donnent par évaporation environ 15 grammes par litre d'un extrait rouge, mucilagineux, d'une saveur de pomme cuite, acide et astringente, et ne contenant pas de crème de tartre; traités par l'azotate d'argent, l'oxalate d'ammonium et le chlorure de baryum, ils ne donnent que de légers précipités; avec l'acétate de plomb basique, on obtient un précipité jaunâtre.

Le *vinaigre de glucose* a une odeur et une saveur rappelant celles de la fécule fermentée; on peut y découvrir la présence du *glucose*, de la *dextrine* et du *sulfate de calcium* ou du *chlorure de sodium*. On reconnaît le glucose à la réduction que l'extrait décoloré et filtré du vinaigre fait subir à la liqueur de *Fehling*, ainsi qu'à la coloration brune que la potasse caustique y produit à chaud; si le vinaigre contient de la dextrine, il donne un précipité floconneux lorsqu'on le mélange avec le double de son volume d'alcool; enfin, le sulfate de calcium et le chlorure de sodium sont décelés, le premier au moyen du chlorure de baryum et de l'oxalate d'ammonium, le second à l'aide de l'azotate d'argent. L'extrait du vinaigre de glucose ne contient pas de crème de tartre.

Les *vinaigres de piquette de raisins secs* renferment une quantité assez considérable d'extrait et une proportion notable de crème de tartre.

Le *vinaigre de bois* donne de très faibles quantités d'extrait et de cendre, et l'extrait ne contient pas de crème de tartre. Il contient souvent des matières empyreumatiques, que l'on reconnaît à leur odeur lorsqu'on sature l'acide acétique. On peut aussi constater leur présence dans le produit de la distillation au moyen du permanganate de potassium, qu'elles décolorent instantanément.]

Falsifications du vinaigre. — Les falsifications que l'on fait subir au vinaigre ont pour but de dissimuler la présence de l'eau que l'on y a ajoutée, afin d'augmenter son volume, et on lui rend sa force en l'additionnant d'acides minéraux ou organiques, sa couleur par du caramel et son arôme en y faisant macérer des substances âcres.

Acides minéraux libres (essai qualitatif). — Le moyen le plus simple et le plus sûr pour reconnaître la présence d'acides minéraux libres (1/10 à 1/20 pour 100 d'acide chlorhydrique ou sulfurique libres) consiste dans l'emploi d'une solution de violet de méthyle (0,01 dans 100 C. C. d'eau). On mélange avec 4 ou 5 gouttes de cette dissolution 20 à 25 C. C. environ du vinaigre suspect. S'il se produit immédiatement une coloration bleu vert ou verte, on est certain de la présence d'acides minéraux, et même en proportion assez grande (Witz). Si la coloration

violette demeure inaltérée, on évapore au tiers au bain-marie et on observe si la couleur du mélange ainsi concentré passe au bleu vert ou au vert. — Après avoir déterminé de cette façon la présence d'acides minéraux, il est convenable de faire deux autres essais, afin de reconnaître l'espèce de l'acide (chlorhydrique, azotique ou sulfurique) employé pour la falsification.

1° On évapore au bain-marie presque jusqu'à siccité 30 ou 40 C. C. du vinaigre et on y fait tomber un petit morceau de sucre de canne, qui noircit immédiatement en présence d'*acide sulfurique* (*Runge*).

2° On soumet à la distillation 40 à 50 C. C. du vinaigre, de façon à recueillir la moitié du liquide. Dans le produit distillé, on recherche l'*acide chlorhydrique* au moyen de l'azotate d'argent, et l'*acide azotique* libre à l'aide de la brucine et de l'acide sulfurique, de la solution d'indigo et d'un essai par le sulfate de protoxyde de fer. (Il n'est pas convenable de rechercher directement les acides sulfurique et chlorhydrique au moyen du chlorure de baryum et de l'azotate d'argent, parce que les eaux employées dans la fabrication du vinaigre renferment souvent de grandes quantités d'acide sulfurique et de sel marin.)

J. Huber emploie le molybdate d'ammonium, qui devient bleu lorsqu'on l'évapore sur une lame de platine avec du vinaigre contenant des acides minéraux. (Suivant *Böttger*, cette méthode est tout à fait incertaine.)

R. Spence et *A. Esilmann* se servent d'une solution de peracétate de fer (préparée en dissolvant 10 gr. d'alun de fer et 8 gr. d'acétate de sodium cristallisé dans 1000 gr. d'acide acétique à 8 pour 100), qui est colorée en jaune par les acides minéraux libres. — *Böttger* emploie un procédé basé sur la transformation de l'amidon en dextrine et en sucre par les acides minéraux.

Pour rechercher l'acide sulfurique, *Nessler* prend des bandes de papier imprégnées d'une solution de sucre et les suspend pendant 24 heures dans le vinaigre. Le papier, dans les parties mouillées par le vinaigre, brunit ou noircit par la dessiccation, dans le cas de la présence d'acide sulfurique.

D'après *E. Donath*, on peut découvrir jusqu'à 0,01 pour 100 d'acide sulfurique dans le vinaigre, en chauffant celui-ci avec du chromate de plomb (10 gr. pour 20 C. C. de vinaigre); le vinaigre donne alors, avec une solution d'iodure de potassium et le sulfure de carbone, la réaction de l'iode.

Masset emploie le salicylate de sodium, qui en présence d'acides minéraux libres dans le vinaigre sépare de l'acide salicylique.

Parmi les autres méthodes proposées pour la recherche des acides minéraux libres dans le vinaigre, nous pouvons encore mentionner les suivantes :

1. MÉTHODES ANCIENNES.

Bonnsdorf se servait de la coloration jaune brunâtre produite par les acides minéraux libres sur le papier de Fernambouc.

Kuhn avait recommandé une solution saturée d'émétique, qui avec de petites quantités d'acides minéraux libres donne des précipités blancs de sels basiques.

2. MÉTHODES RÉCENTES.

Strohl se sert pour la recherche des acides minéraux libres de l'oxalate de calcium : A 100 C. C. de vinaigre il ajoute 1 C. C. de solution 1/5 normale de chlo-

rure de calcium et autant d'oxalate d'ammonium; s'il se produit un trouble persistant, le vinaigre renferme des acides minéraux.

(*Essai quantitatif.*) Pour déterminer la quantité des acides minéraux, on peut, d'après *Witz*, titrer un volume mesuré de vinaigre, préalablement coloré en vert avec du violet de méthyle, au moyen d'une solution normale décime de potasse, que l'on ajoute jusqu'à ce que la couleur verte passe au violet. (Le violet de méthyle verdit au contact des acides minéraux, tandis qu'il ne change pas par l'acide acétique.) On titre ensuite une égale quantité de vinaigre en se servant de teinture de tournesol, et en retranchant, des centimètres cubes d'alcali normal décime employés dans le second essai, ceux qui ont été nécessaires pour la neutralisation des acides minéraux, on a la proportion de l'acide acétique.

O. Hehner, se basant sur ce fait, que la cendre d'un vinaigre qui a été falsifié avec des acides minéraux n'offre pas une réaction alcaline, propose de sursaturer légèrement un volume mesuré de vinaigre avec une solution alcaline normale décime, d'incinérer et de déterminer ensuite l'alcalinité de cette cendre au moyen d'un acide normal décime. Si l'on a, par exemple, ajouté 20 C. C. de lessive de soude normale décime et si l'on a trouvé après incinération que l'alcalinité ne correspond plus qu'à 5 C. C., cela indique que 15 C. C. de lessive de soude ont été neutralisés par les acides minéraux du vinaigre.

Acides organiques. — Pour découvrir l'acide *tartrique*, on évapore le vinaigre aux trois quarts, et au liquide refroidi on ajoute une solution concentrée de chlorure de potassium, qui donne lieu à la formation de tartre. Il vaut mieux évaporer une certaine quantité du vinaigre au bain-marie, et épuiser le résidu par l'alcool; on filtre ensuite la solution alcoolique, on l'étend avec de l'eau, on expulse l'alcool par évaporation et on traite le liquide aqueux par le chlorure de potassium.

Pour trouver l'acide *oxalique*, on sature le vinaigre par l'ammoniaque, puis on le traite par une solution de chlorure de calcium, qui donne un précipité blanc insoluble dans le chlorure d'ammonium.

Substances âcres (poivre, pyrèthre, piment, moutarde, graines de paradis, etc.). — Les vinaigres falsifiés avec des substances âcres ont généralement une saveur brûlante, qui persiste même lorsqu'on diminue leur acidité en les étendant avec de l'eau. Ils donnent un extrait qui possède une saveur brûlante et caustique. Si l'on en verse quelques gouttes dans la main et qu'on frotte avec l'autre main, l'odeur de ces substances persiste après l'évaporation de l'acide acétique. Si l'on neutralise le vinaigre (50 à 100 C. C.) avec un carbonate alcalin, on obtient une dissolution offrant le goût et l'odeur des substances âcres avec lesquelles il a été mélangé.

Les vinaigres qui renferment de l'aldéhyde réduisent l'azotate d'argent lorsqu'on les chauffe avec ce réactif, après les avoir sursaturés avec de l'ammoniaque.

On rencontre quelquefois du *cuivre*, du *plomb*, et du *zinc* dans le vinaigre. Pour découvrir ces métaux, on incinère 200 à 500 C. C. du vinaigre suspect et on essaye la cendre d'après les méthodes connues. Le traitement du liquide suspect par l'hydrogène sulfuré peut aussi donner de précieuses indications.

3. VINAIGRE DE BOIS et ACIDE ACÉTIQUE.

Généralités. — Dans la préparation du vinaigre de bois, ainsi que de l'acide acétique, qui maintenant est en majeure partie extrait du bois, on emploie comme matières premières les bois de chêne, de hêtre, de charme, de frêne, de bouleau, qui fournissent le plus grand rendement en acide acétique; on se sert moins souvent du bois des conifères, des bois de peuplier, de saule et de tremble.

Soumis à la distillation sèche, le bois fournit, outre les produits gazeux, qui peuvent être utilisés comme gaz d'éclairage, et le charbon de bois (résidu), un liquide, qui par un long repos se sépare en deux couches, le goudron de bois lourd et le vinaigre brut spécifiquement plus léger. Si l'on soumet le vinaigre brut à une nouvelle distillation, il laisse dans la cornue un résidu goudronneux et l'on obtient un produit essentiellement composé de deux éléments : l'esprit de bois brut (alcool méthylique), spécifiquement plus léger, et le vinaigre de bois brut, plus lourd, qui fournit la matière première de la préparation du vinaigre de bois et de l'acide acétique. Le vinaigre de bois brut est neutralisé par l'hydroxyde de calcium; l'acétate de calcium formé est chauffé à 250° environ, afin de détruire la majeure partie du phénol et des substances analogues qui s'y trouvent mélangées, et il constitue alors le point de départ de la préparation d'autres acétates, ou bien on le distille avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique (plus rarement) pour en extraire l'acide acétique. Pour préparer l'acide acétique cristallisable, acide très concentré qui maintenant joue un grand rôle dans l'industrie, on se sert de l'acétate de sodium fondu et anhydre, qui, décomposé par l'acide sulfurique, fournit l'acide cristallisable, que l'on purifie par des rectifications répétées sur du permanganate ou du bichromate de potassium.

Fabrication et produit. Vinaigre de bois ou acide pyroligneux. — Les essais que l'on a à effectuer dans l'industrie du vinaigre de bois consistent toujours dans la détermination de la teneur en acide acétique anhydre ou hydraté de de l'acide pyroligneux brut et des produits résultant du traitement de ce dernier, c'est-à-dire des acétates, de l'acétate de calcium principalement, et des vinaigres de bois à différents degrés de concentration.

La méthode volumétrique (acidimétrique) ne peut ici être que rarement appliquée directement, parce que les matières colorantes et empyreumatiques rendent impossible l'emploi des indicateurs. Autrefois on déterminait la teneur en acide acétique libre d'après la méthode proposée par *Fr. Mohr*; on chauffait avec une quantité pesée de carbonate de baryum ou de calcium, une quantité mesurée ou pesée de vinaigre de bois, et après avoir séparé par filtration la portion non dissoute du carbonate, on la desséchait et on la pesait, ou bien on la calcinait et on déterminait la teneur en calcium ou en baryum avec de l'acide azotique normal. Avec les quantités de calcium ou de baryum ainsi obtenues, il était facile de calculer la proportion de l'acide acétique, puisque 1 gr. de carbonate dissous correspond à 0,609 gr. d'acide acétique hydraté.

On a fini par s'apercevoir que cette méthode était infidèle, surtout après que *Frésenius* et plus récemment *Fr. Stromeyer* eurent attiré l'attention sur ce point.

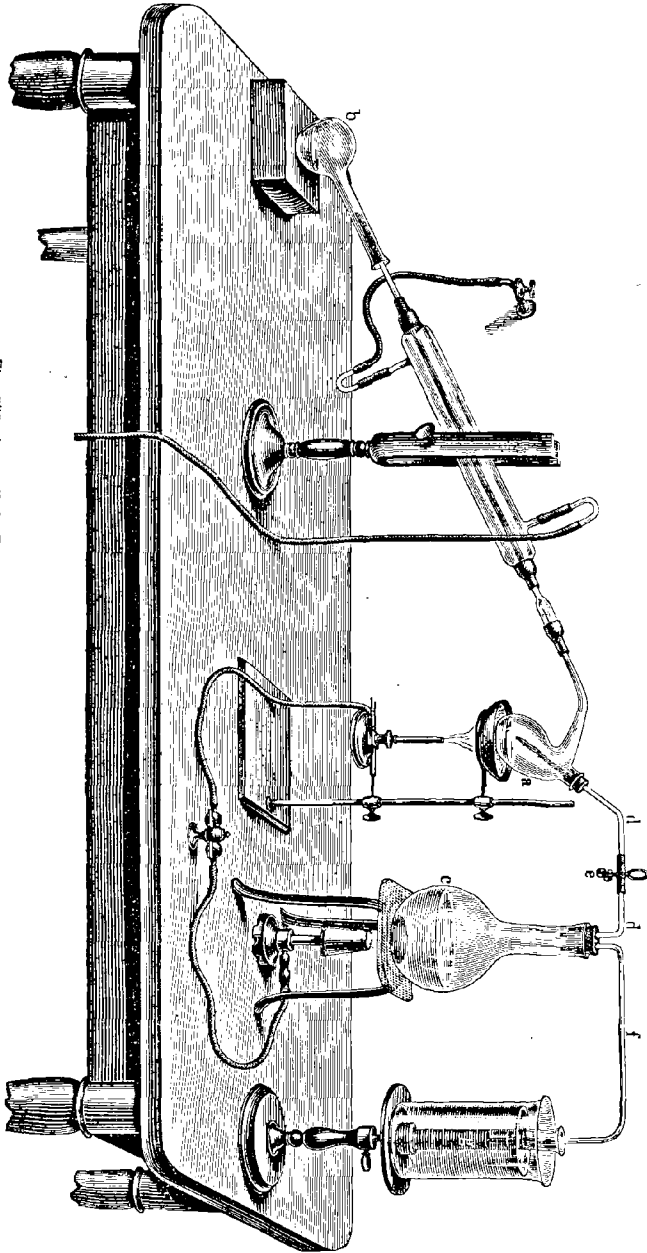
Méthode de Frésenius. — *Frésenius* a fait connaître une méthode qui doit in-

contestablement être considérée comme la meilleure, lorsqu'il s'agit de doser l'acide acétique dans le pyrolignite de calcium ou dans le vinaigre de bois. Cette méthode est basée sur la propriété que possède l'acide phosphorique, lorsqu'on le distille avec des acétates, d'expulser tout l'acide acétique de ces sels, de sorte que le liquide distillé renferme tout l'acide acétique qui se trouvait dans les acétates, et l'on peut ensuite déterminer dans ce liquide, par voie acidimétrique, la teneur en acide acétique.

Frésenius se sert de l'appareil représenté par la fig. 250. Dans la petite cornue *a*, on introduit 5 gr. environ de pyrolignite de calcium et on verse par-

dessus 50 C. C. d'acide phosphorique à 1,2 de densité, exempt d'acide azotique, et 50 C. C. d'eau. *b* est un ballon jaugé, offrant une capacité de 250 à 500 C. C.,

Fig. 250. Appareil de Frésenius pour le dosage de l'acide acétique.



c un ballon contenant de l'eau destinée à produire de la vapeur, et *g* une éprouvette à moitié pleine d'eau, jouant le rôle de soupape de sûreté.

On commence par distiller sans vapeur d'eau, le robinet *e* étant fermé, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un faible résidu sirupeux, après quoi on continue la distillation en faisant passer à travers l'appareil un courant de vapeur d'eau, jusqu'à ce que le produit qui passe à la distillation n'offre plus de réaction acide. Après avoir porté le liquide distillé à un volume déterminé, on y recherche la présence des acides chlorhydrique, phosphorique, formique et d'autres acides gras volatils. Si l'on constate la présence de tous ces acides, il faut, dans un volume mesuré, déterminer l'acidité totale par un essai acidimétrique, puis doser dans un deuxième échantillon l'acide chlorhydrique à l'aide de la solution d'argent, et dans un troisième l'acide phosphorique par la méthode pondérale. Enfin, pour éliminer aussi autant que possible les autres acides gras volatils, on neutralise la dernière portion avec de l'hydroxyde de baryum, on évapore à sec au bain-marie et on épuise le résidu par l'alcool absolu; ce dernier laisse presque tout l'acétate de baryum, que l'on peut employer, si l'on désire avoir des résultats aussi exacts que possible, à un nouveau dosage de l'acide acétique. Il est possible d'éliminer complètement les acides formique, propionique et butyrique, même en se servant de la méthode de distillation fractionnée de *Liebig*.

Dans la pratique, on se contente généralement de doser l'acide total dans le produit distillé par voie acidimétrique, parce que la quantité des acides étrangers est ordinairement très faible.

Lorsqu'il s'agit d'essayer un *vinaigre de bois*, on en neutralise d'abord une quantité déterminée avec du carbonate de calcium, on évapore ensuite la dissolution et on traite le résidu sec comme il vient d'être dit.

Acide acétique. — Dans le commerce, on rencontre généralement l'acide acétique sous forme d'acide *concentré* avec un poids spécifique de 1,055 ou à l'état d'*acide acétique cristallisable* (voy. plus loin); ce dernier constitue une masse cristalline incolore avec 15 pour 100 d'eau, qui fond à 17° et entre en ébullition à 118°; son poids spécifique à 15° est égal à 1,056.

Les substances étrangères, par lesquelles la pureté de l'acide acétique peut être altérée, sont des matières organiques et empyreumatiques, de l'acide azotique, de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux, de l'acide formique et du furfurol.

Pour découvrir les matières *organiques* ou *empyreumatiques*, on évapore une certaine quantité de l'acide, qui brunit fortement dans le cas de la présence de ces matières; si celles-ci sont en grande quantité, le liquide devient également brun lorsqu'on y ajoute de l'acide sulfurique. Lorsqu'il n'y a pas d'acide sulfureux, on peut découvrir de petites quantités de ces matières à l'aide du permanganate ou du bichromate de potassium.

Il ne faut jamais oublier que l'acide acétique cristallisable peut dissoudre différentes substances organiques, des particules de poussière, etc.

Les *acides chlorhydrique, sulfurique et azotique* sont facilement reconnus au moyen de l'azotate d'argent, du chlorure de baryum et de la solution d'indigo, l'*acide sulfureux* à l'aide du zinc et de l'acide sulfurique, qui donnent naissance

Table d'Oudemans indiquant la teneur centésimale de l'acide acétique C²H⁴O² correspondant aux différentes densités, à 0°, à 15° et à 40°.

ACIDE ACÉTIQUE p. 100	DENSITÉS			ACIDE ACÉTIQUE p. 100	DENSITÉS		
	à 0°	à 15°	à 40°		à 0°	à 15°	à 40°
0	0,9999	0,9992	0,9924	51	1,0740	1,0623	1,0416
1	1,0016	1,0007	0,9936	52	1,0749	1,0631	1,0423
2	1,0033	1,0022	0,9948	53	1,0758	1,0638	1,0429
3	1,0051	1,0037	0,9960	54	1,0767	1,0646	1,0434
4	1,0069	1,0052	0,9972	55	1,0775	1,0653	1,0440
5	1,0088	1,0067	0,9984	56	1,0783	1,0660	1,0445
6	1,0106	1,0083	0,9996	57	1,0791	1,0666	1,0450
7	1,0124	1,0098	1,0008	58	1,0798	1,0673	1,0455
8	1,0142	1,0113	1,0020	59	1,0806	1,0679	1,0460
9	1,0159	1,0127	1,0032	60	1,0813	1,0685	1,0464
10	1,0176	1,0142	1,0044	61	1,0820	1,0691	1,0468
11	1,0194	1,0157	1,0056	62	1,0826	1,0697	1,0472
12	1,0211	1,0171	1,0067	63	1,0832	1,0702	1,0475
13	1,0228	1,0185	1,0079	64	1,0838	1,0707	1,0479
14	1,0245	1,0200	1,0090	65	1,0845	1,0712	1,0482
15	1,0262	1,0214	1,0101	66	1,0851	1,0717	1,0485
16	1,0279	1,0228	1,0112	67	1,0856	1,0721	1,0488
17	1,0295	1,0242	1,0123	68	1,0861	1,0725	1,0491
18	1,0311	1,0256	1,0134	69	1,0866	1,0729	1,0493
19	1,0327	1,0270	1,0144	70	1,0871	1,0733	1,0495
20	1,0343	1,0284	1,0155	71	1,0875	1,0737	1,0497
21	1,0359	1,0298	1,0166	72	1,0879	1,0740	1,0498
22	1,0374	1,0311	1,0176	73	1,0883	1,0742	1,0499
23	1,0390	1,0324	1,0187	74	1,0886	1,0744	1,0500
24	1,0405	1,0337	1,0197	75	1,0888	1,0746	1,0501
25	1,0420	1,0350	1,0207	76	1,0891	1,0747	1,0501
26	1,0435	1,0363	1,0217	77	1,0893	1,0748	1,0501
27	1,0450	1,0375	1,0227	78	1,0894	1,0748	1,0500
28	1,0465	1,0388	1,0236	79	1,0896	1,0748	1,0499
29	1,0479	1,0400	1,0246	80	1,0897	1,0748	1,0497
30	1,0493	1,0412	1,0255	81	1,0897	1,0747	1,0495
31	1,0507	1,0424	1,0264	82	1,0897	1,0746	1,0492
32	1,0520	1,0436	1,0274	83	1,0896	1,0744	1,0489
33	1,0534	1,0447	1,0283	84	1,0894	1,0742	1,0485
34	1,0547	1,0459	1,0291	85	1,0892	1,0739	1,0481
35	1,0560	1,0470	1,0300	86	1,0889	1,0736	1,0475
36	1,0573	1,0481	1,0308	87	1,0885	1,0731	1,0469
37	1,0585	1,0492	1,0316	88	1,0881	1,0726	1,0462
38	1,0598	1,0502	1,0324	89	1,0876	1,0720	1,0455
39	1,0610	1,0515	1,0332	90	1,0871	1,0713	1,0447
40	1,0622	1,0523	1,0340	91	—	1,0705	1,0438
41	1,0634	1,0533	1,0348	92	—	1,0696	1,0429
42	1,0646	1,0543	1,0355	93	—	1,0686	1,0419
43	1,0657	1,0552	1,0363	94	—	1,0674	1,0405
44	1,0668	1,0562	1,0370	95	—	1,0660	1,0388
45	1,0679	1,0571	1,0377	96	—	1,0644	1,0370
46	1,0690	1,0580	1,0384	97	—	1,0625	1,0350
47	1,0700	1,0589	1,0391	98	—	1,0604	1,0327
48	1,0710	1,0598	1,0397	99	—	1,0580	1,0301
49	1,0720	1,0607	1,0404	100	—	1,0553	1,0273
50	1,0730	1,0615	1,0410				

à de l'hydrogène sulfuré, dont on constate facilement la présence avec le papier de nitroprussiate de sodium ou de plomb.

Si l'acide renferme de l'acide formique, il réduit les sels d'argent et de protoxyde de mercure, lorsqu'on l'étend avec de l'eau. D'après *Bardy*, on reconnaît le *furfurol* à la coloration rouge carmin très foncée, mais très fugace, que prend l'acide lorsqu'on y ajoute de l'aniline.

Teneur en acide acétique. — Pour déterminer la teneur en acide acétique libre, on procède par voie acidimétrique en se servant de phénolphaléine comme indicateur et opérant comme il a été dit précédemment (p. 945). Il est toujours préférable, au point de vue de l'exactitude, de prendre pour l'essai l'équivalent en décigrammes.

Acide acétique cristallisable (*voy. Acide acétique*). — Pour se rendre compte de la valeur des acides acétiques cristallisables du commerce, on a imaginé dans ces derniers temps différentes méthodes.

Méthode de Rüdorff. — *Rüdorff* se sert de la température de solidification, qu'il détermine de la matière suivante : On porte, en le refroidissant, un échantillon du liquide, 1 C. C. environ, à une température supérieure à son point de solidification déterminé approximativement, on y jette un petit grain d'acide solide, on remue le liquide avec un bon thermomètre, afin que l'acide acétique se sépare, et la température s'abaisse alors jusqu'au point de solidification du mélange; on lit cette température sur le thermomètre.

Le niveau de la colonne mercurielle doit être observé, avant qu'il se soit formé un grand nombre de cristaux.

La réparation de l'acide solide a lieu instantanément, lorsqu'on plonge une petite quantité d'acide, contenu dans un tube à essais, dans de l'eau à laquelle on a mélangé du sulfocyanure de potassium, de l'azotate ou du chlorure d'ammonium.

Indépendamment de l'eau, d'autres liquides, comme l'acide sulfurique, l'alcool et quelques sels, abaissent la température de solidification.

Rüdorff a dressé la table suivante, qui indique exactement les quantités d'eau

100 PARTIES EN POIDS d'acide acétique sont mêlées avec Eau	100 PARTIES EN POIDS du mélange contiennent : Eau	TEMPÉRATURE de solidification — Degrés centigr.	100 PARTIES EN POIDS d'acide acétique sont mêlées avec Eau	100 PARTIES EN POIDS du mélange contiennent : Eau	TEMPÉRATURE de solidification — Degrés centigr.
0,0	0,000	16,7	8,0	7,407	6,25
0,5	0,497	15,65	9,0	8,257	5,3
1,0	0,990	14,0	10,0	0,090	4,3
1,5	1,477	14,0	11,0	9,910	3,6
2,0	1,961	13,25	12,0	10,774	2,7
3,0	2,912	11,95	15,0	13,043	0,2
4,0	3,846	10,5	18,0	15,324	2,6
5,0	4,761	9,4	21,0	17,355	5,1
6,0	5,660	8,2	24,0	19,354	7,4
7,0	6,542	7,1			

que l'on peut considérer comme mélangées à l'acide, d'après l'observation directe de la température de solidification.

*Méthode de Bardy*¹. — La méthode proposée par *Bardy* pour l'essai de l'acide acétique cristallisable est basée sur la solubilité de l'essence de térébenthine dans cet acide. Comme on le sait, on s'est servi dans le même but de l'essence de citron, qui se dissout facilement en toutes proportions dans le produit pur; mais cette méthode est loin de donner des résultats certains. *Bardy* admet qu'un bon acide acétique cristallisable à 97 ou 99,5 pour 100 doit pouvoir être additionné de huit à dix fois son volume d'essence de térébenthine, sans se troubler par son agitation avec elle; l'expérience doit être faite à 15°.

4. ESPRIT DE BOIS OU ALCOOL MÉTHYLIQUE.

L'alcool méthylique est retiré du bois, c'est-à-dire de l'esprit de bois brut résultant de la distillation sèche du bois; le produit brut est purifié par plusieurs rectifications sur un lait de chaux et finalement par distillation avec un peu d'acide chlorhydrique. Depuis quelque temps les vinasses provenant de la distillation des mélasses jouent un rôle important comme matières premières de la préparation de l'alcool méthylique (*Vincent*).

L'esprit de bois, qui est un produit extrêmement important pour la préparation des couleurs d'aniline, ne peut jamais être considéré, même après plusieurs rectifications, comme de l'alcool méthylique chimiquement pur, car il est toujours mélangé avec des quantités variables d'acétone, d'acétal (acétate de méthyle), d'alcool allylique, etc. Les méthodes d'essai autrefois en usage sont devenues insuffisantes, parce qu'elles ne permettaient pas de déterminer assez exactement la quantité d'alcool méthylique renfermée dans de pareils mélanges. A ces méthodes — détermination du poids spécifique, du point d'ébullition, réaction en présence de l'eau, du sel marin, etc. — on en a substitué de nouvelles, qui, si elles ne sont pas absolument parfaites, constituent néanmoins un progrès important. Les expérimentateurs qui se sont occupés de cette question sont *G. Krell*², qui a établi le principe de la méthode actuelle (transformation de l'alcool méthylique en iodure de méthyle), en outre *G. Krämer* et *Grodski*³, *Bardy* et *Bordet*⁴ et *G. Krämer*⁵.

Détermination de la teneur en alcool méthylique. — *Méthode de Krell.* — Dans un petit ballon de 100 C. C. environ de capacité, on introduit 30 gr. d'iodure de phosphore sec et on ferme le vase avec un bouchon percé de deux trous, dans l'un desquels on fixe une petite pipette contenant 5 C. C. et dans l'autre un tube de verre recourbé à angle un peu obtus; ce dernier, qui est entouré d'un appareil de réfrigération, sert pour faire retomber les vapeurs condensées dans le vase et plus tard en l'inclinant un peu, il joue en même temps le rôle d'un réfrigérant ordinaire. Pour recueillir le produit de la distillation, on se sert

¹ *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXX, p. 455.

² *Jahresbericht für Technologie*, 1873.

³ *Bericht d. chem. Ges.*, t. VII, p. 1492, t. IX, p. 1920

⁴ *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 23.

⁵ *Bericht d. chem. Ges.*, t. XIII, p. 1000.

d'un récipient de verre, consistant en un tube gradué, d'une capacité totale de 25 C. C., rétréci et fermé à la lampe inférieurement, de façon que la partie rétrécie comprenne exactement une division.

Pour faire l'essai, on introduit dans la pipette 5 C. C. d'esprit de bois et on laisse couler le liquide goutte à goutte dans le ballon, on chauffe au bain-marie pendant cinq minutes, le tube réfrigérant étant disposé de façon que les vapeurs condensées retombent dans le ballon; on incline ensuite l'appareil suffisamment pour que le liquide distillé se rassemble dans le récipient et on continue de chauffer jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien. La distillation terminée, on remplit le récipient avec de l'eau jusqu'à la marque 25 C. C., on agite et on laisse reposer à 15°. Au bout de quelque temps l'iodure de méthyle s'est rassemblé dans la partie étroite du récipient et on peut en déterminer la quantité.

Méthode de Krämer et Grodzki. — *Krämer* et *Grodzki* ont modifié la méthode de *Krell*; ces chimistes emploient, outre l'iodure de phosphore, de l'acide iodhydrique, dans lequel on a dissous un peu d'iode; ils ne prennent que 15 gr. d'iodure de phosphore et, après l'introduction de l'esprit de bois dans le ballon, ils ajoutent une dissolution de 1 gr. d'iode dans 1 gr. d'acide iodhydrique à 1,7 de densité; l'opération est ensuite conduite comme précédemment.

Krell a obtenu avec 5 C. C. d'alcool méthylique chimiquement pur 7,19 C. C. d'iodure de méthyle, *Krämer* et *Grodzki* 7,45 C. C. (La théorie exige 7,8 C. C.) L'acétone n'est pas altérée par l'iodure de phosphore, mais bien l'acétate de méthyle, que *Krämer* et *Grodzki* considèrent comme un élément constant de l'alcool méthylique du commerce. Il fournit une quantité d'iodure de méthyle correspondant au résidu de méthyle présent, c'est-à-dire que 5 C. C. donnent 5,3 C. C. d'iodure de méthyle. Il est par suite évident que, lorsque la proportion de l'acétate de méthyle est grande, la méthode devient inexacte. Un esprit de bois contenant, par exemple, 10 pour 100 d'acétate de méthyle, donnera, si on l'essaye d'après cette méthode et en admettant comme rendement en iode de méthyle 7,2 pour l'alcool méthylique et 5,3 pour l'acétate de méthyle, 6,91 d'iodure de méthyle : $\left(\frac{5,3 \times 10 + 7,20 \times 90}{100}\right)$, et par suite la teneur en alcool méthylique sera considérée comme égale à 96 pour 100 : $\left(\frac{100 \times 6,91}{7,2}\right)$.

Krämer et *Grodzki* proposent en outre, lorsqu'on a à effectuer plusieurs déterminations, de faire passer directement dans l'esprit-de-bois l'acide iodhydrique à l'état gazeux sous forme d'un courant lent. D'après *A. Bannow*, la meilleure manière de préparer l'acide iodhydrique pour cet usage est la suivante : On fait tomber goutte à goutte sur du phosphore rouge contenu dans une cornue tubulée une solution de 2 parties d'iode dans une partie d'acide iodhydrique à 1,7 de densité. Le dégagement gazeux se fait d'abord de lui-même, mais il doit ensuite être favorisé par une douce chaleur. Il faut avoir soin de mettre en réaction des quantités d'iode et de phosphore telles qu'il se forme PHI^5 .

Pour faire l'expérience, *Krämer* et *Grodzki* versent 5 C. C. de l'esprit de bois à essayer dans un cylindre de 20 C. C. environ de capacité et ils y font arriver le gaz iodhydrique au moyen d'un tube recourbé à angle droit, sur la longue branche duquel sont soufflées deux boules. Le cylindre est lié au moyen d'un

tube en caoutchouc avec la plus courte branche d'un large tube en T, tandis que la plus longue branche, entourée d'un réfrigérant, permet aux vapeurs alcooliques produites par la réaction de revenir dans le cylindre. Le tube refroidi est uni à un autre tube gradué, dans lequel on chasse, à la fin de l'opération, l'iodure de méthyle formé. On supprime le courant d'acide iodhydrique dès qu'on aperçoit de l'iodure de méthyle dans le tube gradué. On ferme un robinet placé entre l'appareil à dégager le gaz et le cylindre, où se trouvait l'alcool; on sépare ce dernier du tube en T et on fait passer, au moyen d'un siphon, l'iodure de méthyle formé et l'acide iodhydrique dans le tube gradué. On n'a plus qu'à agiter le liquide avec de l'eau, le laisser reposer et lire le volume obtenu à 15°.

*Méthode de Ch. Bardy et L. Bordet*¹. — Dans les méthodes qui viennent d'être décrites la transformation de l'alcool méthylique contenu dans l'esprit de bois essayé n'a pas lieu intégralement, et en outre les résultats sont inexacts lorsque le méthylène analysé renferme de l'acétone, comme c'est le cas le plus habituel. C'est pour obvier à ces inconvénients que *Bardy et Bordet* ont modifié la méthode de *Krämer et Grodski*.

Bardy et Bordet se servent d'un petit ballon fermé par un bouchon de verre portant une pipette à robinet et un tube dont le prolongement présente trois renflements ovoïdes enfermés dans un réfrigérant de *Liebig*, où circule un courant d'eau aussi froide que possible (fig. 251). L'opération est effectuée de la manière suivante. L'appareil est tout d'abord incliné de telle sorte que le réfrigérant fasse refluer dans le ballon toutes les vapeurs qui peuvent s'en dégager. On pèse dans le ballon 15 gr. d'iodure de phosphore et une petite quantité de poudre de brique, destinée à empêcher les soubresauts à la fin de l'opération,

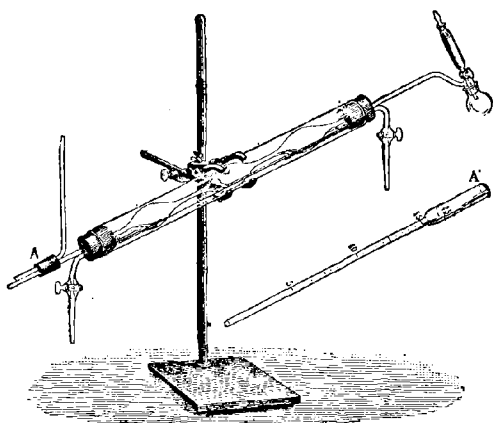


Fig. 251. Appareil de Bardy et Bordet pour l'essai de l'alcool méthylique.

puis on le fixe sur le bouchon. Dans la pipette on introduit 5 C. C. du méthylène à essayer, mesurés avec une pipette à deux traits, exactement jaugée. Au moyen du robinet, on fait pénétrer ce liquide dans le ballon goutte à goutte et très lentement. Ensuite, par le même moyen, on introduit 5 C. C. d'acide iodhydrique chargé d'iode (acide à 1,7 de densité, dans lequel on a fait dissoudre un poids d'iode égal au sien)². Enfin, on plonge le ballon dans un

¹ *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXII, p. 5, 1879.

² [Lorsqu'on a affaire à un méthylène très pauvre en alcool méthylique, il est convenable de ne prendre que la moitié des quantités d'iodure de phosphore et d'acide iodhydrique indiquées plus haut; voy. *Bardy et Bordet*, loc. cit.]

bain-marie à 80-90° pendant quelques minutes. Cela fait, on incline l'appareil de façon à distiller le contenu du ballon. Le réfrigérant condense les vapeurs, et celles-ci sont recueillies dans un tube gradué qui s'adapte à l'extrémité de l'appareil au moyen d'un bouchon en caoutchouc; pendant cette partie de l'opération, le ballon est chauffé au moyen d'un bain d'eau bouillante. La distillation terminée, on retire ce bain-marie, on fait écouler complètement l'eau qui remplit le réfrigérant; on introduit dans le ballon, à l'aide de la pipette, 5 ou 6 C. C. d'eau, puis avec une lampe à alcool on fait bouillir vivement le contenu du ballon pendant deux ou trois minutes. La vapeur ainsi produite nettoie l'intérieur du réfrigérant, où s'était condensée une certaine quantité d'iodure de phosphonium. On détache le tube gradué, on y verse 7 à 8 C. C. d'eau, on agite de façon à laver l'iodure de méthyle et on laisse reposer, après quoi on lit le volume qu'occupe à 15° l'iodure de méthyle, volume à l'aide duquel on calcule la quantité d'alcool méthylique contenue dans le méthylène essayé.

Mais pour évaluer le volume d'iodure de méthyle produit, il ne suffit pas de considérer seulement la quantité de ce corps que l'on voit dans le tube gradué. *Bardy et Bordet* ont en effet constaté que la couche d'eau contenue dans le tube retient les 8/1000 de son volume d'iodure de méthyle et qu'en outre, à la fin de la distillation, une certaine quantité de vapeur d'iodure de méthyle reste dans l'appareil, quantité qui, pour un appareil ayant une capacité totale de 140 C. C., est généralement égale à 0,25 C. C. Les chimistes précités ont également remarqué que, lorsque l'alcool méthylique renferme de l'acétone (et c'est ce qui a presque toujours lieu), l'iodure de méthyle retient, même après avoir été agité avec de l'eau, une certaine quantité d'acétone inaltérée, qui augmente le volume et fait trouver un résultat trop élevé. Pour éliminer cette cause d'erreur, il suffit, quand on a agité avec de l'eau, comme il a été dit plus haut, l'iodure de méthyle recueilli dans le tube gradué, de noter le volume apparent de l'iodure, d'enlever à l'aide d'un siphon l'eau surnageante et d'effectuer ensuite un second lavage avec un volume d'eau égal à celui de la couche d'iodure. Celle-ci subit alors une diminution, d'où l'on conclut immédiatement, au moyen de la table suivante, le volume réel de l'iodure contenu dans le volume apparent.

DIMINUTION DU VOLUME APPARENT d'un mélange d'iodure de méthyle et d'acétone quand on l'agite avec son volume d'eau (<i>n</i> p. 100)	VOLUME RÉEL d'iodure de méthyle contenu dans le volume apparent primitif supposé égal à 100 (<i>p</i>)	DIMINUTION DU VOLUME APPARENT d'un mélange d'iodure de méthyle et d'acétone quand on l'agite avec son volume d'eau (<i>n</i> p. 100)	VOLUME RÉEL d'iodure de méthyle contenu dans le volume apparent primitif supposé égal à 100 (<i>p</i>)
18,7	70	8,5	86
18,0	71	7,7	87
17,3	72	7,1	88
16,6	73	6,5	89
15,9	74	5,9	90
15,2	75	5,3	91
14,6	76	4,7	92
13,9	77	4,1	93
13,2	78	3,5	94
12,5	79	2,9	95
11,8	80	2,4	96
11,2	81	1,8	97
10,6	82	1,3	98
10,0	83	1,0	99
9,5	84	0,8	100
8,9	85		

Au nombre ainsi obtenu il faut ajouter, pour avoir la quantité totale de l'iodure fourni par l'alcool essayé, d'abord la perte constante due à l'appareil employé et ensuite la quantité d'iodure dissoute dans l'eau du premier lavage, quantité, qui, ainsi qu'on l'a dit plus haut, est toujours égale aux 8/1000 du volume de cette eau.

Voici maintenant comment est effectué le calcul de la quantité d'alcool méthylique correspondant au volume trouvé pour l'iodure de méthyle.

Les données fournies par l'opération sont : le volume apparent v de l'iodure après le premier lavage à l'eau, le volume v' de l'eau ayant servi à ce lavage, enfin n pour 100 la perte qu'éprouve le volume v de l'iodure au second lavage (avec un volume d'eau égal à v'). Appelons a la perte constante caractéristique de l'appareil employé, nombre qu'on détermine une fois pour toutes.

On cherche dans la table précédente le nombre n ou celui qui en approche le plus; on trouve en regard le nombre p , qui permet, en multipliant le volume apparent v de l'iodure par $\frac{p}{100}$, d'avoir le volume réel.

La quantité totale d'iodure produite dans l'analyse est par suite :

$$v \times \frac{p}{100} + v' \times \frac{8}{1000} + a = \frac{p \times v + 0,8 \times v' + 100 \times a}{100}$$

Si le méthylène analysé était formé d'alcool méthylique chimiquement pur, il

aurait donné à 15°, d'après *Bardy et Bordet*, 7,74 C. C. d'iode. Il contient donc en centièmes un volume d'alcool méthylique égal à :

$$\frac{p \times v + 0,8 \times v' + 100 \times a}{7,74}.$$

Cette formule se simplifie si, dans le premier lavage de l'iode obtenu, on s'arrange pour que la couche d'eau et celle d'iode aient le même volume final. Dans ce cas, en effet, v' devient égal à v , et l'on a pour le titre du méthylène analysé :

$$\frac{v \times (p + 0,08) + 100 \times a}{7,74}.$$

Suivant *Bardy et Bordet*, les méthylènes les plus purs ne renferment jamais plus de 94 à 95 pour 100 d'alcool méthylique ; les moins riches peuvent n'en contenir que 35 ou 40 pour 100, et la teneur des types ordinaires les plus répandus est de 75 à 90 pour 100.]

[**Essai de l'alcool méthylique destiné à la dénaturation de l'alcool éthylique.** — Par décision du Comité consultatif des arts et manufactures (12 février 1879 et 11 mai 1881), le méthylène destiné à la dénaturation des alcools doit marquer 90 degrés alcoométriques, au moins, et renfermer au plus 65 pour 100 d'alcool méthylique pur et 35 pour 100 au moins de matières étrangères, parmi lesquelles il doit y avoir 20 à 23 p. 100 d'acétone. Les 65 pour 100 d'alcool méthylique devront être libres, c'est-à-dire non engagés dans des combinaisons.

Pour savoir si un méthylène satisfait à ces conditions, on procède de la manière suivante, d'après *Bardy* :

On dissout en agitant 5 C. C. du méthylène à essayer dans une quantité d'eau suffisante pour faire un volume de 500 C. C. ; on en prend 10 C. C. auxquels on ajoute assez d'eau distillée pour avoir 1 litre de solution (contenant par suite 1 C. C. de méthylène). De cette dernière solution on verse 5 C. C. dans un tube à essais portant des traits de jauge à 5,15 et 30 C. C. ; on ajoute ensuite une solution de soude à 1,080 de densité (renfermant 2 équiv. de soude caustique par litre) jusqu'au trait 15 C. C., et 0,5 C. C. d'une solution d'iode, préparée en dissolvant 254 gr. d'iode et 385 gr. d'iodure de potassium dans une quantité d'eau suffisante pour faire le volume de 1 litre. On mélange alors les liquides en retournant une seule fois le tube bouché avec le doigt, ce qui donne lieu à un trouble laiteux dû à l'iodoforme produit. On remplit le tube avec de l'eau pure jusqu'au trait 30 C. C., puis on agite doucement en renversant encore le tube une seule fois, de façon à maintenir l'iodoforme dans un état de division extrême et comme en émulsion. On compare alors celle-ci avec le liquide d'un autre tube préparé de la même manière avec du méthylène type, ayant la composition indiquée plus haut. Pour rendre la comparaison plus facile et juger de la plus ou moins grande opacité des deux émulsions, on place derrière les tubes à examiner une carte blanche sur laquelle on a tracé six lignes noires de grosseurs différentes, rangées dans l'ordre de décroissance de leur épaisseur, et l'on observe si à travers chacun des tubes on peut apercevoir un même nombre de raies. Cette observation peut conduire à l'un des résultats suivants :

1° Le trouble est beaucoup moins prononcé que celui produit par le méthylène type; dans ce cas, le liquide essayé ne contient pas la proportion voulue d'acétone.

2° Le trouble est sensiblement semblable au type, et alors le méthylène soumis à l'essai s'en rapproche beaucoup par sa composition. Dans ce cas, il est nécessaire de déterminer la teneur en alcool méthylique, à l'aide du procédé de *Bardy et Bordet* (p. 960).

3° Enfin, le trouble est notablement plus fort; dans ce cas le méthylène peut être employé à la dénaturation.

Comme, lorsque le méthylène renferme une forte proportion d'aldéhyde, le résultat de l'essai devient inexact, il faut, dès qu'on soupçonne la présence de ce corps, en faire préalablement la recherche, et ensuite l'éliminer de la manière suivante : On distille 5 C. C. du liquide avec 7 C. C. d'acide sulfurique et 10 C. C. d'eau, en recueillant dans un peu d'eau le produit de la distillation; on porte ensuite le volume de ce dernier à 50 C. C., et l'on opère comme précédemment.

Pour rechercher l'aldéhyde, on dissout une partie de méthylène dans 25 parties d'eau, puis on agite 5 C. C. de cette dissolution avec une solution aqueuse de fuchsine à 0,20 gr. par litre et décolorée avec un peu de bisulfite de sodium; la solution de fuchsine reprend sa couleur rose violacé au bout de quelques minutes, si le méthylène contient de l'aldéhyde.]

[**Essai des alcools dénaturés.** — *Bardy*¹ procède à cet essai de la manière suivante :

1° *Alcools dénaturés par le méthylène seul.* — Dans un ballon jaugé de 1 litre on verse 10 C. C. du produit, on remplit avec de l'eau jusqu'au trait de jauge, on agite avec soin et l'on procède ensuite à l'essai comme s'il s'agissait d'un méthylène, en effectuant la comparaison avec un alcool dénaturé par du méthylène type dans la proportion prescrite de 1/9.

2° *Alcools dénaturés au moyen de méthylène et d'essences de goudron de bois, de houille, etc.* — On en prend 11 C. C. et l'on procède à l'essai comme dans le cas précédent, après avoir filtré le liquide sur un filtre mouillé, afin de séparer les essences précipitées.

3° *Vernis préparés avec de l'alcool dénaturé.* — On en prend 11 C. C. que l'on distille jusqu'à siccité dans un petit ballon en recueillant les vapeurs dans un ballon de 100 C. C. contenant de l'eau; la distillation achevée, on verse le contenu du ballon dans un autre ballon jaugé de 1 litre et l'on termine l'essai comme précédemment.]

Recherche des substances étrangères renfermées dans l'alcool méthylique. — *Alcool éthylique.* — L'alcool éthylique, qui ne se trouve que rarement dans l'esprit de bois, peut être découvert de la manière suivante, d'après *Berthelot* : On chauffe le liquide à essayer avec le double de son volume d'acide sulfurique concentré. Dans le cas de la présence d'alcool éthylique, il se forme de l'éthylène, qui n'est absorbé ni par l'eau ni par l'acide sulfurique, mais qui, mis en contact avec du brome, fournit une quantité correspondante de bromure d'éthylène. L'éther méthylique est absorbé par l'eau et l'acide sulfurique concentré.

¹ *Journal de pharmacie et de chimie*, 1881, t. IV, p. 34 et 129.

A. Riche et Ch. Bardy recommandent dans le même but la méthode suivante : On chauffe l'esprit de bois à essayer avec du permanganate de potassium et de l'acide sulfurique. Si l'alcool éthylique est présent, il se forme de l'aldéhyde, qui communique à la fuchsine, ajoutée en petite quantité, une coloration violette intense, laquelle n'est pas détruite par l'acide sulfureux, tandis que la couleur de la fuchsine seule disparaît au contact de cet acide.

Acétone, etc. — Les anciennes méthodes d'essai de l'alcool méthylique destiné à la fabrication des couleurs ne donnent pas de résultats suffisants ; ces méthodes sont basées sur l'emploi d'une lessive de soude, qui, mélangée avec l'alcool méthylique, se trouble d'autant plus que ce dernier est plus impur, ou de l'acide sulfurique concentré (1 vol. d'alcool méthylique, 2 vol. d'acide sulfurique), qui ne se colore que très peu avec un alcool pur, tandis que, en présence d'huile à point d'ébullition élevé, il donne lieu à des colorations intenses.

G. Krämer a fait connaître récemment une méthode qui permet de déterminer la quantité de l'acétone contenue dans l'alcool méthylique. La méthode est basée sur ce fait, déjà observé par Lieben, que l'alcool méthylique pur ne forme pas d'iodoforme avec l'iode en solution alcaline, mais bien lorsqu'il renferme de l'acétone.

Pour appliquer cette méthode, on a besoin des objets et des réactifs suivants : quelques pipettes graduées, une éprouvette à mélanges d'une capacité de 50 C. C., un verre de montre taré ; une solution binormale d'iode, une solution binormale de soude et de l'éther exempt d'alcool. On procède comme il suit : Dans l'éprouvette à mélanges, on verse 10 C. C. de solution de soude, puis 1 C. C. de l'alcool à essayer, on agite et l'on ajoute 5 C. C. de la solution d'iode en agitant de nouveau. On absorbe avec de l'éther l'iodoforme qui se sépare. Après quelques instants de repos la couche d'éther (environ 9,5 C. C.) surnage, et l'on en évapore 5 C. C. sur le verre de montre taré. Le résidu de l'évaporation, desséché pendant quelques instants, en présence d'acide sulfurique, donne le poids de l'iodoforme formé, que l'on convertit en acétone de la manière suivante :

1 vol. d'acétone (= 58) + 6I (= 127 × 6) donnent 1 d'iodoforme = 394, dont on a $\frac{9,5}{5}$ sur le verre de montre. Par conséquent, il faut multiplier le poids

trouvé par $\frac{58 \times 9,5}{594 \times 5}$ (= 0,28 environ) pour connaître la quantité d'acétone contenue dans 1 centimètre cube de l'alcool. En introduisant dans le calcul le poids spécifique de l'alcool, il est facile de déterminer la teneur centésimale en acétone.

CHAPITRE XVIII

CUIR ET COLLE

1. CUIR¹

Matières premières. 1. Peaux. — On ne connaît encore aucune méthode chimique pour l'appréciation de la valeur des peaux.

2. Matières tannantes. — Aujourd'hui encore, comme cela se pratique depuis des siècles, la plupart des tanneurs déterminent la qualité des *matières tannantes* (*écorces*, feuilles, fruits, etc.) d'après l'aspect, le goût et l'odeur, et si grâce à leur habitude ils peuvent réussir à distinguer les bonnes écorces d'avec les mauvaises, il leur est absolument impossible de reconnaître les faibles différences de valeur de ces matières.

On ne possède pas encore pour le dosage de l'acide tannique dans les différentes matières tannantes une méthode absolument exacte, bien qu'un grand nombre aient été proposées et employées; cela tient à cette circonstance qu'indépendamment de l'acide gallotannique nous ne connaissons pour ainsi dire pas au point de vue chimique les différents tannins.

D'après les recherches récentes de Schiff², l'acide gallotannique est de l'acide digallique : $C^6H^2(OH)^2COOC^6H^2(OH)^2CO\ OH$.

Schiff considère l'acide tannique, qui en se décomposant donne du sucre, comme un mélange d'acide digallique et d'un glucoside. C'est pourquoi il propose de conserver le nom de tannin pour le glucoside, mais de nommer l'acide tannique acide digallique.

On a nommé acide tannique les autres substances tannantes qui se rencontrent dans différents végétaux, parce que, comme l'acide tannique provenant des noix de galle, elles ont une saveur astringente, elles précipitent l'albumine et les solutions de gélatine et qu'elles peuvent tanner les peaux animales, mais nous ne connaissons pas encore leur poids atomique et leur constitution chimique. Parmi les matières tannantes, les unes précipitent en noir bleu les sels de peroxyde de fer, les autres en vert; on se basait autrefois sur cette différence de couleur des précipités pour partager ces matières en deux groupes distincts. Mais cette classifi-

¹ Jusqu'à présent le tannage au tan peut seul être l'objet d'un contrôle chimique; c'est pour cela que dans les pages suivantes nous nous occupons surtout de ce procédé de tannage.

² Annal. d. Chem. u. Pharm., t. CLXX, p. 42.

cation n'est pas admissible, car un sel de peroxyde de fer, qui seul précipite en noir une décoction de noix de galle, la colore en vert après addition d'acide tartrique ou acétique. D'autre part, les acides tanniques précipitant en vert le peroxyde de fer seul le colorent en bleu en présence d'une faible quantité d'alcali. *Wagner*¹ appelle tannins physiologiques les tannins qui peuvent former du cuir, tandis qu'il nomme tannins pathologiques ceux qui ne conviennent pas pour le tannage. Le tannin physiologique se rencontre dans les écorces de chêne, de pin, de saule, dans le bablah, les vallonées et les dividivi.

*Stenhouse*² a trouvé de l'acide gallique dans le sumac ; l'acide tannique du sumac, bouilli avec un acide étendu, se décompose exactement comme le tannin en donnant naissance à de grandes quantités d'acide gallique, qui soumis à la distillation sèche se transforme en acide pyrogallique.

C'est pour cela que *Neubauer*³ repousse la classification de *Wagner*.

Dosage du tannin.

Tannomètre. — Pour se rendre à peu près compte de la force des jusées et de la teneur des écorces, on se servait depuis longtemps déjà de l'*aréomètre* (tannomètre). D'après le poids spécifique de l'extrait aqueux d'une quantité déterminée de matière tannante, on tirait des conclusions sur la teneur en tannin. Plus l'extrait aqueux est riche en tannin, plus son poids spécifique est élevé. Mais cette méthode ne peut donner que des résultats inexacts ; car les écorces, suivant leur âge et suivant le sol dans lequel se sont développés les végétaux qui les ont fournies, renferment des quantités variables d'autres principes solubles dans l'eau, qui influent également sur le poids spécifique de l'extrait aqueux. D'après *Gerber*, on rencontre dans la solution aqueuse de l'écorce de chêne les substances suivantes :

Acide tannique	8,05
Acide gallique	1,59 ⁴
Sucre	} 8,53
Matières extractives	
Acide malique	} 6,51
Résine	
Matières grasses	} 6,60
Gomme	
Matière colorante rouge	2,54
Acide pectique	6,77

Méthode pondérale de Davy. — Dans cette méthode (une des plus anciennes), on fait bouillir avec de l'eau la partie de l'écorce à essayer, préalablement réduite en poudre, on précipite l'extrait filtré avec une solution de 1 partie de colle de poisson, on rassemble le précipité sur un filtre, on le lave, on le dessèche, on le pèse et on compte comme tannin les $\frac{4}{10}$ de son poids. Le précipité n'est pas facile à filtrer et il se dépose très incomplètement, ce qui nécessairement entraîne

¹ Zeitschrift für anal. Chem., 1866, p. 8.

² Annal. d. Chem. u. Pharm., t. XLV, p. 11.

³ Zeitschrift für anal. Chem., 1874, p. 22.

⁴ *Stenhouse* (Annal. d. Chem. u. Pharm., t. XLV, p. 4) n'admet pas la présence de l'acide gallique dans l'écorce de chêne, tandis que, d'après lui, cet acide existe dans le sumac, les dividivi et les vallonées.

des pertes. *Müntz et Ramsbacher*¹ filtrent la solution tannifère sous pression à travers une peau épilée préalablement pesée sèche et ensuite humectée. La dessiccation ultérieure de la peau à 100° fait connaître l'augmentation de poids due au tannin qui était en dissolution. Ils ont construit dans ce but le petit appareil, qui est représenté par la figure 252.

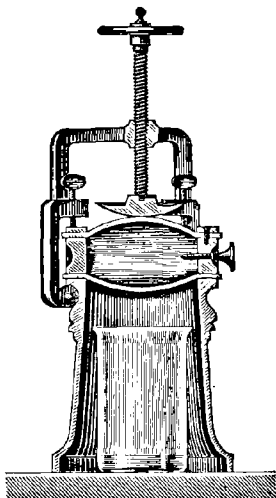


Fig. 252.

Appareil de Müntz et Ramsbacher pour le dosage du tannin.

La partie inférieure sert de support à un morceau de peau préparée. La partie supérieure, qui est munie d'une longue vis, est réunie à la partie inférieure au moyen de pinces à vis. L'espace compris entre la peau et la pièce en caoutchouc vulcanisé placée au-dessous de la vis est suffisant pour contenir 100 C. C. de solution de la matière tannante. Avant d'introduire celle-ci dans l'appareil, on en détermine le poids spécifique à l'aide de l'aréomètre. Une fois la solution introduite, on visse solidement le bouchon latéral en laiton, puis en pressant à l'aide de la longue vis sur la pièce en caoutchouc, on fait passer le liquide à travers la peau, qui absorbe tout le tannin. L'eau avec toutes les autres substances qu'elle peut contenir s'écoule dans le vase inférieur et l'on en détermine également le poids spécifique à l'aide de l'a-

aréomètre. La différence entre les deux poids indique la teneur centésimale en tannin.

Cet appareil donnerait de bons résultats; il doit dans tous les cas être recommandé à cause de sa simplicité et de la rapidité avec laquelle la détermination peut être effectuée.

*Procédé de Fleck et Wolf*². — Ce procédé repose sur la précipitation du tannin avec une solution d'acétate de cuivre. 100 parties de bioxyde de cuivre correspondent à 130,4 parties d'acide tannique (*Wolf*)³.

*Procédé de Pribram*⁴. — La méthode proposée par *Pribram* — précipitation de l'acide tannique à l'aide d'une solution d'acétate neutre de plomb — qu'il s'agisse du procédé pondéral ou du procédé volumétrique, ne peut donner que des résultats inexacts; c'est pourquoi nous nous contentons de renvoyer au mémoire original.

Méthode de Persoz. — *Risler-Beunat*⁵ décrit un procédé de *J. Persoz* dans lequel, après avoir précipité le tannin par une solution de protochlorure d'étain, on

¹ *Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 380.

² *Wagner*, Jahresbericht, 1861, p. 625.

³ A 145 parties, d'après *Pavesi et Rotondi* (*Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, 1875, p. 590). Suivant *Schiff* (*ibid.*), ces différences tiennent à ce que les acides tanniques employés par les différents expérimentateurs n'offraient pas le même degré de pureté; d'après lui, avec de l'acide tannique pur (c'est-à-dire de l'acide digallique, C¹³H¹⁰O⁹), 100 parties de bioxyde de cuivre correspondent à 136 parties de tannin.

⁴ *Zeitschrift für anal. Chemie*, 1866, p. 456.

⁵ *Ibid.*, 1865, p. 287.

déduit la teneur en acide tannique en mesurant la hauteur du précipité. On se sert pour cela de différents tubes gradués portant 100 divisions. On prépare une solution de tannin d'une richesse déterminée en dissolvant dans l'eau 10 gr. d'acide tannique de noix de galle pur et sec et étendant à 1 litre; on prépare d'autre part une solution de protochlorure d'étain en dissolvant 8 gr. de sel d'étain dans 1000 C. C. d'eau. Pour doser le tannin, par exemple dans des écorces, on fait bouillir 10 gr. de celles-ci dans un demi-litre d'eau pendant une demi-heure, on filtre et on lave le résidu avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'on ait obtenu 1 litre de liquide. On mesure à l'aide d'une pipette 100 C. C. de cette solution, on les verse dans le tube gradué et l'on mélange peu à peu avec 100 C. C. de solution de protochlorure d'étain. Après avoir laissé déposer pendant 10 à 12 heures, on lit sur l'échelle du tube le volume du précipité. — Comme on effectue en même temps une expérience avec la solution normale de tannin, en mélangeant 100 C. C. de celle-ci également avec 100 C. C. de protochlorure d'étain, on peut d'après le volume relatif des deux précipités déterminer la teneur en acide tannique.

Si l'on a, par exemple, obtenu avec l'acide tannique normal 50 C. C. de précipité, et seulement 7 C. C. avec la solution de la matière soumise à l'essai, la teneur de cette matière, dont on a employé 10 gr. pour préparer 1 litre de solution, sera :

$$\frac{7 \times 100}{50} = 14 \text{ p. } 100.$$

Gauhe conseille de faire en sorte que les volumes des précipités ne soient pas très différents les uns des autres. Il faut par conséquent, si c'est nécessaire, augmenter la concentration des solutions des matières tannantes ou bien donner à l'acide normal une dilution plus grande. Il est évident que dans ce cas le niveau des liquides dans les tubes doit aussi être le même.

Afin de rendre la méthode accessible aux personnes qui ne possèdent pas de tubes convenablement gradués et afin d'éviter les quelques inexactitudes inhérentes à la mensuration, *Risler-Beunat* propose de déterminer les précipités par la méthode pondérale, après lavage et dessiccation préalables. Dans ce but, on calcine le précipité avec de l'azotate d'ammonium et l'on obtient ainsi du bioxyde d'étain pur. Si l'on retranche la quantité de protoxyde d'étain correspondant au bioxyde (100 SnO² correspondent à 89,53 SnO) du poids préalablement déterminé du précipité de tannate de protoxyde d'étain, on obtient la teneur en acide tannique. La méthode peut être recommandée pour les usages techniques, surtout dans les cas où de l'acide gallique se trouve à côté de l'acide tannique.

*Méthode colorimétrique de Wildenstein*¹. — Elle repose sur la coloration que prennent des bandes de papier imprégnées de citrate de fer lorsqu'on les plonge dans un liquide tenant du tannin en dissolution. *Wildenstein* prétend tirer des conclusions sur la teneur en acide tannique en comparant les nuances ainsi produites avec celles d'une échelle obtenue empiriquement.

¹ Zeitschrift für anal. Chemie, 1885, p. 137.

Méthode de Fehling¹, modifiée par G. Müller². — Cette méthode est basée sur la précipitation de l'acide tannique avec une solution titrée de gélatine, en présence d'alun. Pour préparer la solution de gélatine, on ramollit dans l'eau distillée 10 gr. de colle d'os blanche et on chauffe ensuite doucement, puis on ajoute 25 gr. d'alun et l'on étend à 1 litre. Le titre de la solution de gélatine s'altérant promptement, il est nécessaire à chaque expérience de le déterminer par rapport à la solution normale de tannin.

0,2 gr. de tannin sec de noix de galle exigent pour leur précipitation complète 22,7 C. C. de la solution de gélatine, par conséquent 1 C. C. de cette solution correspond à 0,0088 gr. d'acide tannique. On fait bouillir 3 ou 4 fois avec 50 à 60 C. C. d'eau 5 gr. de l'écorce à essayer; on filtre les solutions obtenues et avec de l'eau on complète le volume à 500 C. C. Dans 50 ou 100 C. C. de cette solution on fait couler la solution de gélatine, contenue dans une burette, en agitant continuellement, jusqu'à ce que tout l'acide tannique soit précipité. Suivant *Hallwachs*, il faut se servir pour l'agitation d'un tube de verre ouvert aux deux bouts, avec lequel on prélève de temps en temps, comme avec une pipette, un échantillon du liquide surnageant le précipité, pour le porter sur un petit filtre. A l'échantillon filtré on ajoute une goutte de solution de gélatine : pour cela, on fait tomber cette goutte dans la partie supérieure du petit tube maintenu incliné de façon qu'elle y resta suspendue, puis avec de l'eau distillée on la pousse avec précaution dans le liquide inférieur; si alors il ne se produit pas de trouble, la réaction est terminée; si au contraire il s'en produit un, on reporte le liquide filtré avec le filtre dans la solution essayée et avec la burette on ajoute une nouvelle quantité de solution de gélatine. On procède ainsi avec précaution jusqu'à ce qu'un petit échantillon ne soit troublé ni par le tannin ni par la gélatine. Si le tannin produit un trouble, c'est qu'on a ajouté trop de solution de gélatine et l'essai doit être recommencé.

D'après *Gauhe* et *Hallwachs*³, cette méthode donne de bons résultats, mais, comme elle est assez compliquée, elle ne convient pas lorsqu'on a à exécuter un grand nombre de dosages.

Au lieu de la gélatine blanche, *Lipowitz*⁴ emploie pour la précipitation une solution de colle de poisson. D'après lui, 1 gr. de colle de poisson desséchée sur de l'acide sulfurique précipite exactement 0,75 gr. de tannin; une solution de 1,333 gr. de colle de poisson suffit par conséquent pour séparer 1 gr. de tannin.

*Franz Schulze*⁵ a modifié la méthode de *Fehling-Müller* : Il ajoute 10 gr. de gélatine blanche à une solution concentrée de chlorure d'ammonium et il étend ensuite à 1 litre en ajoutant encore de la solution de chlorure d'ammonium pure. Il dissout de la même manière 10 gr. de tannin de noix de galle dans une solution de sel ammoniac concentrée, après quoi il complète à un litre. L'addition du chlorure d'ammonium a pour but de favoriser le dépôt du précipité. L'extrait de la matière tannante est saturé avec du chlorure d'ammonium, puis mélangé avec une pleine cuiller à thé de sable blanc ou de poudre de verre; on laisse main-

¹ *Liebig* et *Kopp*, Jahresbericht, 1853, p. 683. — ² *Dingler's Journal*, t. I, p. 51 à 69. —

³ Gewerbebl. f. Grossh. Hessen, 1865, p. 51 et 52. — ⁴ *Wagner*, Jahresbericht, 1861, p. 624. —

⁵ *Dingler's Polytechn. Journ.*, t. LXXXII, p. 155 à 158.

tenant couler en agitant la solution de gélatine, tant qu'il se produit un précipité. Plus on approche du point de saturation, plus le dépôt se fait rapidement dans le liquide abandonné au repos, et lorsque ce point est atteint le dépôt a lieu en une demi-minute et alors la liqueur paraît claire.

*Salzer*¹, qui a essayé le procédé de *F. Schulze*, fait remarquer qu'avec un peu d'exercice il permet des dosages faciles et rapides, que le précipité se dépose facilement, mais que cependant il flotte à la surface du liquide lorsque celui-ci renferme trop de chlorure d'ammonium; c'est pourquoi il recommande d'employer une solution de sel ammoniac moins concentrée.

[Comme *F. Schulze*, *Lehmann*² mélange la solution de la matière tannante à essayer avec son volume d'une dissolution saturée de chlorure d'ammonium et ensuite il y verse, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, une solution de 1 gr. de gélatine dans 100 C. C. d'une solution saturée de sel ammoniac, dont le titre a été déterminé avec une solution de 1 gr. de tannin pur dans 100 C. C. de la même solution de chlorure d'ammonium.

F. Grenet (d'Arras)³ dose également le tannin au moyen de la gélatine, en employant pour faciliter la séparation du précipité une solution de chlorure de sodium et un appareil qui permet de reconnaître nettement la fin de la réaction.

Pour obtenir le *tannin pur* nécessaire pour la fixation du titre de la solution de gélatine, on traite, d'après *Grenet*³, du tannin dit à l'éther par un mélange d'éther et d'alcool à 90°, on sépare les deux couches, on filtre la solution alcoolique et on évapore à basse température; on renouvelle le traitement, puis on dissout la matière pulvérisée dans l'eau distillée, on filtre et on évapore à 70°. Après plusieurs opérations de ce genre, on peut considérer le tannin comme suffisamment pur; on le pulvérise et on le conserve dans un flacon parfaitement bouché. Il doit donner une solution limpide et ne laisser aucun résidu lorsqu'on le brûle sur une lame de platine. Lorsqu'on veut s'en servir, on achève de le dessécher complètement et on pèse rapidement la quantité voulue dans un tube bouché.]

*Méthode de Gerland*⁵. — Elle est basée sur la précipitation de l'acide tannique avec une solution titrée d'émétique; elle n'a pas encore été soumise à un examen approfondi. *Hallwachs*⁶ et *Koller*⁷, qui ont déjà contrôlé cette méthode, sont d'avis qu'en aucun cas elle ne peut donner des résultats exacts.

[*Pédoni fils* emploie aussi l'émétique et procède de la manière suivante: On dissout 1,402 gr. d'émétique dans 1 litre d'eau distillée et l'on obtient ainsi une liqueur d'épreuve saturant exactement 2 gr. de tannin. 2 gr. de la substance tannifère à titrer sont ensuite traités à plusieurs reprises par 200 gr. d'eau distillée chaude; les liqueurs ainsi obtenues sont réunies et leur volume est, après refroidissement, complété à 1 litre, sur lequel on prélève 50 C. C., que l'on verse dans un gobelet de verre; on ajoute ensuite goutte à goutte la solution d'émétique contenue dans une burette de 50 C. C. divisée en 100 parties et on s'arrête lorsqu'il ne se produit plus de trouble. On lit alors sur la burette

¹ Zeitschrift für anal. Chem., 1868, p. 70. — ² Pharm. Zeitschrift für Russland, 1881, p. 581. — ³ Le Dosage du tannin, Arras, 1881. — ⁴ *Ibid.*, p. 2. — ⁵ Zeitschrift f. anal. Chem., 1865, p. 419. — ⁶ *Dingler's Journ.*, t. CLXXX, p. 50. — ⁷ Neues Jahrbuch f. Pharm., t. XXV, p. 206.

combien on a versé de solution d'émétique pour arriver à ce point, et comme chaque division de l'instrument correspond à 0,01 gr. de tannin, le nombre de divisions ou 1/2 C. C. employés fait connaître immédiatement la teneur centésimale en tannin de la substance essayée.]

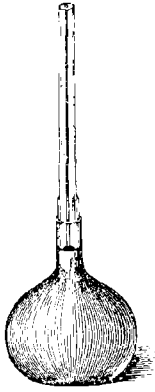


Fig. 253. Pycnomètre.

*Méthode de K. Hammer*¹. — Cette méthode repose sur les principes qui correspondent le mieux aux véritables conditions de la tannerie et si l'on opère exactement elle fournit des résultats tout à fait concordants. *Hammer* détermine le poids spécifique de la solution de la matière tannante soit à l'aide d'un pycnomètre (fig. 253), soit avec un aréomètre, qui donne le poids spécifique jusqu'à 1,0409, il précipite le tannin de la solution avec une peau animale préparée spécialement pour cet usage et il détermine le poids spécifique après la précipitation. La différence des deux poids spécifiques est proportionnelle à la teneur en tannin. Afin de pouvoir calculer facilement cette dernière, on se sert de la

table suivante, qui donne le rapport entre le poids spécifique et la teneur en tannin aux différentes concentrations.

TANNIN p. 100	POIDS SPÉCIFIQUE à 15°	TANNIN p. 100	POIDS SPÉCIFIQUE à 15°	TANNIN p. 100	POIDS SPÉCIFIQUE à 15°
0,0	1,0000	1,7	1,0068	3,4	1,0156
0,1	1,0004	1,8	1,0072	3,5	1,0140
0,2	1,0008	1,9	1,0076	3,6	1,0144
0,3	1,0012	2,0	1,0080	3,7	1,0148
0,4	1,0016	2,1	1,0084	3,8	1,0152
0,5	1,0020	2,2	1,0088	3,9	1,0156
0,6	1,0024	2,3	1,0092	4,0	1,0160
0,7	1,0028	2,4	1,0096	4,1	1,0164
0,8	1,0032	2,5	1,0100	4,2	1,0168
0,9	1,0036	2,6	1,0104	4,3	1,0172
1,0	1,0040	2,7	1,0108	4,4	1,0176
1,1	1,0044	2,8	1,0112	4,5	1,0180
1,2	1,0048	2,9	1,0116	4,6	1,0186
1,3	1,0052	3,0	1,0120	4,7	1,0190
1,4	1,0056	3,1	1,0124	4,8	1,0194
1,5	1,0060	3,2	1,0128	4,9	1,0198
1,6	1,0064	3,3	1,0132	5,0	1,0201

Il est absolument nécessaire, pour que cette méthode donne de bons résultats, que la solution de la substance tannante soit aussi concentrée que possible, car si la différence entre les poids spécifiques avant et après la précipitation est plus

¹ Journ. f. prakt. Chem., t. LXXXI, p. 156.

grande, l'erreur d'observation devient plus petite. Avec 50 ou 60 C. C. d'eau on fait bouillir pendant 30 à 40 minutes, en ayant soin de remplacer l'eau évaporée, 20 ou 30 gr. de la substance, on épuise ensuite complètement dans un appareil à déplacement avec 5 à 6 volumes d'eau bouillante. On pèse d'abord le liquide filtré obtenu et l'on complète son poids à 350 ou 400 gr., après le refroidissement du liquide on détermine le poids spécifique à l'aide du picnomètre ou de l'aréomètre, en prenant toutes les précautions nécessaires.

Dans un ballon sec ou préalablement lavé avec la solution de la matière tannante, on pèse de ce liquide une quantité suffisante pour remplir le picnomètre ou l'éprouvette qui doit être employée pour la détermination aréométrique et l'on ajoute une quantité de peau animale épilée égale à quatre fois la proportion du tannin déterminée approximativement par un essai aréométrique préliminaire. Pour préparer la peau animale, on procède de la manière suivante : on place pendant plusieurs heures dans de l'eau courante un morceau de peau préparée pour le tannage et dépouillée des poils, de la chaux adhérente, etc., puis on l'étend sur une planche bien propre, on la fait sécher et, une fois sèche, on la réduit en poudre à l'aide d'une grosse râpe à bois.

On peut conserver cette poudre de peau pendant longtemps dans des vases bouchés. — Avant de s'en servir, on la ramollit pendant quelque temps dans de l'eau pure, puis on la dessèche en la pressant dans une toile, parce qu'une trop grande quantité d'eau adhérente altérerait le poids spécifique de la solution de la matière tannante.

Après avoir ajouté la poudre de peau dans la solution, on bouche le ballon et on agite pendant quelque temps avec soin. — Le poids du liquide et celui de la peau prise pour l'essai n'ont besoin d'être déterminés qu'approximativement. Après le dépôt du précipité, on verse le liquide surnageant directement dans l'éprouvette ou le picnomètre et l'on détermine le poids spécifique.

On a construit pour la pratique un aréomètre spécial, sur lequel sont indiquées les teneurs centésimales en tannin correspondant aux différences des poids spécifiques. La division de cet aréomètre est en degrés ou en teneurs centésimales. Une solution de matière tannante marque avant la précipitation 5,5 pour 100 et après 1,5 pour 100, la teneur en tannin est par conséquent égale à 4 pour 100.

Si au contraire la teneur en tannin doit être calculée avec le poids spécifique trouvé à l'aide de l'aréomètre ou du picnomètre, on peut se guider sur l'exemple suivant :

30 gr. d'écorce ont été épuisés avec 250 gr. d'eau. Le poids spécifique déterminé à 15°, qui s'élevait 1,0100, indique 2,5 pour 100 de tannin. Après la précipitation avec la poudre de peau et filtration, le poids spécifique était 1,0060 = 1,5 pour 100 de tannin. La différence entre les deux déterminations est 1 pour 100, le liquide contenait par conséquent 1 pour 100 de tannin et les 350 gr. employés en renfermaient 3,5 gr. Comme cette dernière quantité était contenue dans 30 gr. d'écorce, on trouve par le calcul ($30 : 3,5 = 100 : x$) que la teneur en tannin est égale à 11,66 pour 100.

Méthode de Mittenzwei¹ et Terreil². — Cette méthode est basée sur la propriété

¹ Journ. f. prakt. Chemie, t. LXXI, p. 61.

² Comptes rendus, t. LXXVIII, p. 790.

que possèdent le tannin et ses dérivés d'absorber l'oxygène en solution alcaline ; avec la quantité d'oxygène absorbée on calcule celle de l'acide tannique.

D'après *Mittenzwei*, le procédé convient aussi pour le dosage du protoxyde de fer, du protoxyde de manganèse et de l'indigo.

L'air d'un flacon A (fig. 254), de 1 litre $\frac{1}{2}$ de capacité, communique avec l'atmosphère au moyen des tubes recourbés *b* et *c*, étirés en *b* et *d*, de façon à n'avoir que 1 à 1,5 mm. de diamètre ; ils sont réunis au moyen d'un bout de tube en caoutchouc, qui peut être fermé par la pince *e f*. Les tubes sont fixés dans le bouchon en liège ou mieux en caoutchouc *g* et on peut les enlever avec ce dernier pour remplir ou vider le flacon. Il faut, avant le commencement de l'opération, que l'air du flacon et tous les liquides employés possèdent la même température que la pièce où l'on travaille. Il est convenable de choisir la température de 15°. On remplit ensuite le flacon A avec 200 C. C. d'une lessive de potasse ou de soude à 3 ou 5 pour 100, on ajoute ensuite 1 gr. de tannin enveloppé dans du papier peu serré (ou de la substance à essayer) ; après avoir remis le bouchon en place

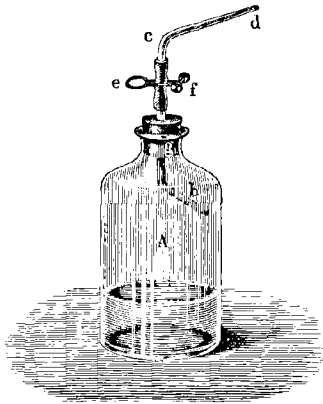


Fig. 254.

Flacon pour le dosage du tannin d'après *Mittenzwei*.

et l'avoir pressé fortement, on ouvre la pince pendant un instant, afin d'amener l'air intérieur à la pression de l'atmosphère, et l'on active l'absorption de l'oxygène en agitant fréquemment. Afin d'empêcher le flacon de s'échauffer par le contact de la main, on l'enveloppe avec un morceau de drap. — Après avoir agité plusieurs fois, on plonge la pointe *d* du tube *c* dans l'eau du gobelet de verre *b* (fig. 255) pesé avec son contenu, puis on ouvre la pince *f*, et le liquide

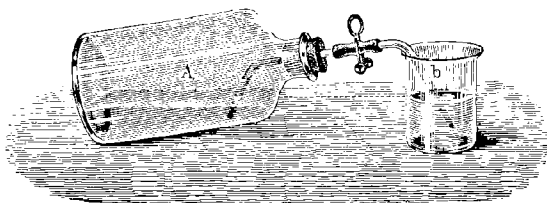


Fig. 255.

de *b* monte dans le flacon A. Lorsque, ayant agité plusieurs fois, il ne pénètre plus d'eau dans le flacon, l'expérience est terminée. Les grammes d'eau qui ont passé du gobelet dans le flacon, lesquels sont donnés par la différence entre la première et la seconde pesée du gobelet, indiquent le nombre de centimètres cubes d'oxygène absorbé, lesquels peuvent être ramenés à la température de 0° et à la pression de 760 mm., au moyen de la formule connue. 1 gr. d'acide tannique et 1 gr. d'acide gallique absorbent, d'après *Mittenzwei*, 175 C. C. d'oxygène, et d'après *Terreil*¹ 200 C. C. Cette grande différence dans les indications

¹ *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 990.

de *Mittenzwei* et de *Terreil*, qui fait paraître inexacte la méthode d'ailleurs très simple et très pratique, provient probablement de l'emploi de tannins différents par leur pureté ou de ce que les solutions alcalines employées n'avaient pas la même concentration.

Ainsi, d'après *Mittenzwei*, 1 gr. d'acide tannique dans 200 C. C. d'une lessive de potasse à 35 pour 100 KOH n'a pas absorbé, après une agitation vive et soutenue, plus de 22 C. C. d'oxygène. Ce fait intéressant mérite un examen plus approfondi.

Disons aussi que *Terreil* — en modifiant la méthode de *Mittenzwei* et employant, à la place d'une lessive de potasse étendue, une solution concentrée à 30 pour 100 — a trouvé, contrairement à *Mittenzwei*, que de cette manière une plus grande quantité d'oxygène était absorbée, si l'on prolongeait la durée de l'action pendant 24 heures.

Le calcul du résultat est très simple. Si, par exemple, 140 gr. d'eau ont pénétré du gobelet dans le flacon A, cela correspond à 140 C. C. d'oxygène. Si l'on veut obtenir un résultat encore plus exact, on réduit ce volume à 0° et à 760 mm. de pression, en tenant en même temps compte de la tension de la vapeur d'eau.

Comme maintenant, d'après *Mittenzwei*, 175 C. C. d'oxygène correspondent à 1 gr. d'acide tannique, le calcul ($175 : 140 = 1 : x$) donne 0,800 gr. de tannin.

S'il y a en même temps de l'acide tannique et de l'acide gallique, *Mittenzwei* prescrit de précipiter le premier avec de la peau épilée et d'introduire le liquide filtré dans le flacon à absorption, puis d'ajouter 3 ou 4 pour 100 d'hydroxyde de potassium ou de sodium, et de doser l'acide gallique comme il a été dit plus haut. Si l'on avait préalablement déterminé la totalité des deux acides par absorption de l'oxygène dans le flacon, la différence des deux déterminations donnerait la teneur centésimale en acide tannique.

Il est convenable d'effectuer une expérience préliminaire, afin de calculer approximativement la quantité de substance qui peut absorber 175 C. C. d'oxygène. Une question non encore résolue est celle de savoir si les différents tannins provenant de plantes différentes absorbent la même quantité d'oxygène dans les mêmes conditions. L'auteur croit pouvoir en douter.

L'acide tannique partage avec toute une série de corps organiques la propriété d'absorber l'oxygène en solution alcaline, et il reste par suite à rechercher si les substances qui dans la plupart des cas accompagnent l'acide tannique, comme la pectine, etc., ne sont pas également suroxydées et si la teneur en tannin trouvée n'est pas par suite trop élevée.

Hallwachs, qui a comparé la méthode de *Mittenzwei* avec les différents autres procédés, a trouvé, comme nous le verrons plus loin, que cette méthode donne des résultats trop élevés de 1 pour 100.

Terreil, qui emploie le même procédé, a trouvé, comme on l'a déjà dit, que 0,1 gr. de tannin absorbe 20 C. C. d'oxygène. L'absorption n'est complète qu'après vingt-quatre heures. *Terreil* effectue l'expérience dans un tube gradué en centimètres cubes, qui est muni à une de ses extrémités d'un robinet de verre et peut être hermétiquement fermé à l'autre bout au moyen d'un bouchon de verre. Il introduit dans ce tube 0,1 à 0,2 gr. de la substance à essayer et 20 C. C. d'une lessive de potasse à 30 pour 100 et il laisse réagir pendant vingt-quatre heures en agitant fréquemment ; il ouvre ensuite le tube dans une

cuve à eau, il observe l'absorption qui s'est produite et avec le volume d'oxygène absorbé il calcule la teneur en tannin.

La méthode est d'ailleurs incommode par suite de la nécessité de tenir compte de la température et de la pression atmosphérique. Il y aurait toujours avantage à l'étudier d'une manière approfondie, afin de pouvoir la rendre applicable aux essais industriels.

*Méthode de Grassi*¹. — On précipite le tannin par l'hydroxyde de baryum sous forme de tannate de baryum, on sépare le baryum de ce sel par l'acide sulfurique et on dose l'acide tannique par titrage à l'aide du permanganate de potassium. Cette méthode est encore imparfaite.

*Méthode de R. Wagner*². — Comme on l'a déjà dit précédemment, *Wagner* distingue les acides tanniques en acides pathologiques et acides physiologiques. Comme ces derniers ont seuls de la valeur pour le tanneur, *Wagner* a cherché à les doser à l'aide d'une méthode simple. Comme, d'après son opinion, l'acide tannique pathologique extrait de la noix de galle ou le tannin, qui jusqu'ici était employé pour la fixation du titre des liqueurs, ne pouvait pas servir de base pour le dosage de l'acide tannique physiologique, il a tout d'abord cherché à déterminer le poids atomique de ce dernier. Dans ce but, *Wagner* a choisi l'acide tannique obtenu par décoction de l'écorce de chêne. Il a précipité l'extrait de l'écorce avec du sulfate de cinchonine, puis a transformé le précipité obtenu en tannate de plomb par ébullition avec de l'acétate de plomb, et il a ensuite décomposé le tannate à l'aide de l'hydrogène sulfuré en acide tannique et sulfure de plomb insoluble. L'acide tannique resté en solution fut de nouveau précipité par le sulfate de cinchonine, le précipité fut lavé, desséché, pesé, suspendu dans l'eau et décomposé par du permanganate de potassium ajouté goutte à goutte, jusqu'à destruction de tout l'acide tannique. A ce liquide on ajouta de l'acide sulfurique, afin de transformer la cinchonine en sulfate. Le sulfate de cinchonine fut ensuite desséché à 120° et pesé sous forme de sel neutre. Admettant le nombre 308 comme poids atomique de la cinchonine, *Wagner* trouva que celui de l'acide tannique du chêne était égal à 815. Pour précipiter 1 gr. d'acide tannique, il faut 0,5715 de cinchonine, qui représentent 0,4523 gr. de sulfate de cinchonine. Outre la cinchonine, qui coûte beaucoup moins cher, on peut aussi employer la quinine, la morphine, la strychnine. Le sulfate de cinchonine purifié par cristallisation offre une composition constante ; il n'y a aucun inconvénient à ce qu'il renferme de la cinchonidine, parce que les deux bases sont isomères.

Pour le dosage, *Wagner* dissout 4,523 gr. de sulfate de cinchonine dans 1 litre d'eau. Il emploie comme indicateur de l'acétate de rosaniline, dont il ajoute 0,08 à 0,10 gr. à la liqueur titrée précédente. Lorsque la précipitation de l'acide est terminée, le liquide surnageant le précipité est coloré en rougeâtre par le rouge d'aniline contenu dans la solution de cinchonine. 1 C. C. de cette solution correspond à 0,1 gr. d'acide tannique. Il est avantageux d'ajouter avant l'expérience 0,50 gr. d'acide sulfurique, parce que le dépôt du précipité se fait plus rapidement et le précipité est rendu moins soluble. Dans ses

¹ Bericht. der chem. Ges., 1875, p. 254.

² Dingler's Journ., t. CLXXXIII, p. 227.

expériences, *Wagner* a employé 10 gr. de la substance tannante qu'il a fait bouillir pendant quelque temps avec de l'eau distillée, et après filtration il a porté le volume de la solution à 500 C. C. A 50 C. C. de cette solution, correspondant à 1 gr. de substance, il ajouta la solution de cinchonine contenue dans une burette, jusqu'à ce que le liquide surnageant le précipité floconneux ne fût plus troublé, mais offrit une coloration rougeâtre faible.

D'après l'aspect du précipité et la facilité avec laquelle il se dépose, on peut, avec un peu d'exercice, juger si la précipitation est complète. Il est toujours convenable d'effectuer une expérience de contrôle. On rassemble les précipités de tannate de cinchonine et lorsqu'on en a une certaine quantité, on les fait bouillir avec de l'acétate de plomb et de l'eau, jusqu'à ce que la coloration rougeâtre du précipité soit passé au brun et toute la cinchonine entrée en dissolution. De la solution filtrée bouillante on précipite l'excès de plomb par l'acide sulfurique, et du liquide débarrassé de sulfate de plomb on extrait du sulfate neutre de cinchonine en l'évaporant avec de l'acide sulfurique.

*Büchner*¹, qui a soumis la méthode de *Wagner* à un examen approfondi, fait remarquer que la manière dont on agite le liquide pour savoir, d'après la rapidité plus ou moins grande avec laquelle le précipité se dépose, si la réaction finale est proche, exerce une grande influence sur le résultat de l'analyse. Il recommande d'effectuer l'agitation au moyen d'un mouvement circulaire horizontal, qui produirait le dépôt du précipité en 5 à 8 minutes, de sorte que le liquide surnageant paraîtrait parfaitement clair et sa coloration pourrait être facilement jugée. *Büchner* s'est assuré au moyen de nombreuses expériences qu'il n'est pas utile d'ajouter moins de 0,2 à 0,3 C. C. de la solution de cinchonine, parce que 0,1 C. C. de celle-ci n'exerce pas d'influence sensible sur la réaction finale. — Si le précipité se dépose difficilement, ce qui arrive souvent avec des écorces contenant beaucoup de tannin, on prend plusieurs échantillons de la même décoction ; à l'un on ajoute 2 C. C. et on laisse reposer, à un autre 4 C. C., à un troisième 6 C. C., à un quatrième 8 C. C., et au bout de quelque temps on observe quel échantillon est précipité. Si le troisième échantillon, qui contenait 6 C. C., n'est pas encore précipité, tandis que dans le quatrième, qui renfermait 8 C. C., la réaction finale est dépassée, on ajoute à un cinquième échantillon seulement 7 C. C. On peut de cette matière obtenir des résultats rapides et certains. — Relativement aux expériences que *Büchner* a effectuées pour étudier la manière dont se comportent vis-à-vis des matières pectiques (qui accompagnent le tannin) le sulfate de cinchonine et les autres substances employées pour le dosage du tannin, nous renverrons au mémoire original ; nous ferons seulement remarquer que, d'après ces expériences, le sulfate de cinchonine, la solution de gélatine et la solution d'alun ne précipitent pas seuls les substances pectiques, tandis que d'après les méthodes de *Persoz* et de *Fehling-Müller* on obtient des résultats qui sont trop forts.

Neubauer, qui a critiqué le procédé employé par *Wagner* pour la détermination du poids atomique de l'acide tannique du chêne, avance que le nombre trouvé par *Wagner* est inexact et il arrive à cette conclusion que la méthode

¹ *Dingler's Journal*, t. CLXXXIV, p. 534.

de *Wagner* sous sa forme actuelle est inapplicable, parce qu'elle donnerait des résultats trop faibles.

*Méthode de Löwenthal modifiée par Neubauer*¹. — Cette méthode est la plus importante de toutes celles qui ont été proposées pour le dosage du tannin, parce que, lorsqu'on opère suivant les règles, elle donne des résultats toujours concordants, et en outre elle est d'une exécution facile. On sait depuis longtemps que l'acide tannique en solution aqueuse est facilement oxydé par les substances qui cèdent de l'oxygène, ainsi, par exemple, par une solution de chlorure de chaux, par une solution alcaline de ferricyanure de potassium et surtout par le permanganate de potassium.

*Monnier*² a employé le premier une solution étendue de permanganate de potassium pour le titrage du tannin. Il ajoute de la solution de ce sel jusqu'à ce que le liquide soit coloré en rouge par un léger excès de la solution.

*Löwenthal*³ a ensuite montré qu'en présence d'une solution d'indigo l'acide tannique est détruit par le permanganate de potassium, de telle sorte qu'en même temps que disparaît la coloration bleue la dernière trace de tannin est aussi détruite, ce qui permet de reconnaître facilement la fin de la réaction.

On a besoin pour appliquer la méthode des solutions suivantes :

1^o *Solution de carmin d'indigo*. — Pour la préparer, on dissout 30 gr. de carmin d'indigo pur en pâte dans 1 litre d'eau distillée froide en agitant fréquemment, puis on filtre dans de petites fioles à médecine d'environ 240 gr. de capacité et, après les avoir bouchées avec soin, on les chauffe pendant 1 heure au bain-marie à 70°. Par ce chauffage on empêche la production des moisissures dans la solution du carmin d'indigo et on peut alors conserver ce liquide pendant longtemps sans altération. On ne peut employer pour la préparation de cette solution que du carmin d'indigo tout à fait pur, ne contenant pas surtout de rouge d'indigo. S'il n'en est pas ainsi, il est difficile de reconnaître la fin de la réaction, à cause de la nuance rougeâtre ou brune qui apparaît à la fin de l'expérience. Si au contraire la solution de carmin d'indigo est pure, la couleur verdâtre qui apparaît vers la fin passe subitement au jaune d'or pur.

2^o *Solution de tannin*. — On dessèche pendant quelques heures à 100° du tannin chimiquement pur et on en dissout 2 gr. dans 1 litre d'eau. Comme pour obtenir des résultats exacts, il est nécessaire que le tannin soit aussi pur que possible, on l'essaye d'abord par la méthode de *Hammer*. Dans ce but, on dissout environ 3 gr. du tannin desséché à 100° dans 250 C. C. d'eau et à l'aide d'un picnomètre on détermine le poids spécifique de la dissolution. Dans 150 C. C. de celle-ci on précipite le tannin avec un peu de peau préparée, on détermine de nouveau le poids spécifique et ensuite on calcule l'acide tannique comme il a été dit précédemment. *Neubauer* a trouvé que le tannin qu'il s'était procuré chez *Tromsdorf* était à 98,80 pour 100. Afin de rendre moins altérable la solution de tannin, qui moisit avec une très grande facilité, on la distribue dans de petits flacons de 18 gr. environ de capacité, on chauffe pendant quelques heures au bain-marie à 70° et on conserve les flacons couchés.

¹ Zeitschrift für anal. Chem., 1871, p. 4.

² Comptes rendus, t. XLVI, p. 44.

³ Journ. f. prakt. Chemie, t. LXXXI, p. 150.

3° *Solution de caméléon.* — Elle doit avoir une concentration telle que 12 à 14 C. C. environ décolorent 20 C. C. de la solution d'indigo et que 9 à 10 C. C. détruisent le tannin dans 10 C. C. de la solution d'acide tannique à 0,2 pour 100, que par suite 1 C. C. de la solution de caméléon oxyde 0,0020 à 0,0022 gr. de tannin. On obtient une pareille dissolution en dissolvant 10 gr. de permanganate de potassium pur, cristallisé et sec dans 6 litres d'eau.

4° *Solution d'acide oxalique normale décime.* — Pour fixer le titre de la solution de caméléon on peut aussi, dans le cas où l'on n'a pas sous la main du tannin suffisamment pur, se servir d'une solution d'acide oxalique normale décime, renfermant par litre 6,3 gr. d'acide oxalique pur. — Dans les expériences comparatives effectuées par *Neubauer*, ce dernier a trouvé que 6,3 gr. d'acide oxalique étaient équivalents à 4,157 gr. de tannin¹. On chauffe l'acide oxalique dans de petits flacons bien bouchés pendant quelques heures à 70°, afin de l'empêcher de se décomposer par suite de la production de moisissures.

5° *Acide sulfurique pur étendu.*

On a en outre besoin : 6° de *charbon animal pur.* — On épuise complètement par l'acide chlorhydrique du noir animal en poudre fine, puis on le lave par décantation avec de l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage ne présente plus la réaction du chlore et on le conserve sous l'eau dans des flacons bouchés.

Fixation du titre. — On détermine d'abord le rapport entre la solution d'indigo et la solution de caméléon : Dans ce but, on mélange 20 C. C. de solution d'indigo avec 700 C. C. d'eau et 10 C. C. d'acide sulfurique étendu, on pose le gobelet de verre où se trouve le liquide sur une plaque de porcelaine blanche et, en agitant continuellement, on fait couler la solution de caméléon jusqu'à ce que la solution, primitivement bleu foncé, passe d'abord au vert foncé, puis au vert clair, ensuite au jaune verdâtre et prene enfin une belle coloration jaune d'or par l'addition des dernières gouttes de solution de caméléon. Vers la fin de la réaction, le caméléon doit être ajouté avec beaucoup de précaution et après l'addition de quelques gouttes il faut toujours avoir soin de bien agiter, sans quoi on dépasse facilement la réaction finale. Avec de bon indigo le passage de la teinte verdâtre à la teinte jaune d'or pur a lieu presque subitement. Lorsqu'on a déterminé la quantité de solution de caméléon qui est nécessaire pour 20 C. C. de solution d'indigo, on recommence l'expérience en ajoutant 10 C. C. de solution de tannin (20 C. C. de solution d'indigo, 700 C. C. d'eau et 10 C. C. de solution de tannin). Des centimètres cubes de solution de caméléon employés on retranche la quantité exigée par 20 C. C. de solution d'indigo et

¹ Environ 10 C. C. de solution de tannin = 0,02 gr. de tannin ont été titrés avec la solution de caméléon, après addition de 20 C. C. de solution d'indigo, et ils ont exigé en moyenne 7,1 C. C. de solution de caméléon. 1 C. C. de cette dernière correspondait par conséquent à 0,002817 gr. de tannin. 10 C. C. de solution normale d'acide oxalique ont exigé 14,6 C. C. de la même solution de caméléon ; 0,063 gr. d'acide oxalique correspondaient par suite à 0,04118 gr. de tannin. La moyenne de trois expériences a donné 0,063 gr. acide oxalique = 0,04157 gr. de tannin. — Si, avec *Strecker*, on admet le poids moléculaire 618 d'après la formule $C^{27}H^{20}O^{17}$,
15 mol. $C^{27}H^{20}O^4$ = 2 mol. de tannin,

d'après les déterminations précédentes. 63 gr. d'acide oxalique correspondent à 41,20 gr. de tannin, tandis que l'expérience mentionnée plus haut a donné 41,57 gr. de tannin.

l'on trouve alors la quantité nécessaire pour 10 C. C. de solution de tannin. Par une simple division, on peut calculer facilement la valeur chimique de 1 C. C. de solution de caméléon. Afin de s'assurer de l'exactitude du résultat, on répète l'expérience deux fois. Il faut faire attention à ce que la solution d'indigo ait toujours une concentration telle que 20 C. C. exigent au moins autant de solution de caméléon que 10 C. C. de solution de tannin, ou mieux encore moitié plus que celle-ci. Le titre de la solution de caméléon doit être souvent contrôlé.

[*Méthode de G. Pouchet*¹. — Cette méthode consiste à oxyder le tannin par le permanganate de potassium à froid, dans une solution alcaline. L'oxydation est très rapide et la fin de la réaction est très facile à saisir; *Pouchet* a en effet constaté que le tannin et les tannates réduisent instantanément la solution de caméléon; la liqueur se colore en rose plus ou moins foncé, de l'hydrate manganoso-manganique se dépose, et, lorsqu'il n'y a plus de tannin non décomposé, un léger excès de caméléon produit une couleur vert émeraude, très belle et très nette, résultant de la transformation, au sein de la liqueur alcaline, du permanganate en manganate neutre.

Pour effectuer un essai, on prépare avec la substance tannifère une solution ne contenant pas beaucoup plus de 1 gr. de tannin par litre; on prélève sur cette solution 10, 20, 25 ou au plus 30 C. C., on y ajoute dix fois leur volume d'une solution de potasse caustique à 5° B., puis on titre immédiatement et le plus rapidement possible à l'aide d'une solution de permanganate de potassium, dont 5 C. C. environ correspondent à 25 C. C. de solution de tannin pur à 1 gr. par litre. Lorsque la solution de la matière tannante est trop concentrée, le changement de couleur ne se produit pas avec netteté à la fin de l'opération; il faut alors étendre la liqueur de façon à se rapprocher autant que possible de la limite de 1 gr. d'acide tannique par litre de liqueur à titrer. — La méthode est rapide et donne de bons résultats.

*Méthode de Carpenne modifiée par Barbieri*². — Avec une solution d'acétate de zinc dans un excès d'ammoniaque, on précipite un volume mesuré de la solution de la matière tannante en ajoutant un excès du réactif, on chauffe ensuite le tout à l'ébullition, on évapore à un tiers au moins du volume total, on laisse refroidir, on filtre pour séparer le précipité de tannate de zinc, on lave celui-ci à l'eau bouillante, puis on le dissout dans l'acide sulfurique étendu et l'on titre cette solution avec une solution de caméléon dont 10 C. C. correspondent à 20 C. C. d'une solution de tannin à 1 gr. par litre, ou dont 1 C. C. = 0,002 de tannin.

Méthode de F. Jean. — A l'aide de cette méthode, on peut non seulement titrer toutes les matières astringentes, en prenant comme type et point de comparaison le tannin pur, mais encore, ce qui est très important au point de vue du tannage, déterminer la quantité d'acide astringent qui est susceptible de se combiner avec la peau pour la transformer en cuir. *F. Jean*³ décrit son procédé de la manière suivante :

¹ *Moniteur scientifique*, 1876, p. 1137.

² BOLLEY, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^e édit. française, p. 1000.

³ *Revue des industries et des sciences chimiques et agricoles*, t. I, p. 610 et 683, 1879.

On dissout 2,5 gr. d'iode dans l'iodeure de potassium et l'on étend d'eau distillée de façon à obtenir 1 litre de solution. D'autre part, on pèse 0,10 gr. de tannin pur et sec, que l'on dissout dans 100 C. C. d'eau. On introduit 10 C. C. de cette solution dans un gobelet de verre portant un trait de jauge au volume 50 C. C., on ajoute 2 C. C. d'une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis on fait tomber goutte à goutte dans le mélange la solution d'iode contenue dans une burette graduée, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange, déposée sur une feuille de papier à filtrer sur laquelle est étalée par frottement une couche très légère d'amidon en poudre, y produise une tache laissant un cercle bleuâtre. Arrivé à ce point, on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, puis on continue de verser la solution d'iode jusqu'à ce que la coloration bleue se manifestant à nouveau indique que le titrage est achevé. Du volume de la solution d'iode employée, il faut retrancher le volume de cette solution qu'il serait nécessaire de verser dans 50 C. C. d'eau distillée contenant 2 C. C. de solution saturée de bicarbonate de sodium, avant d'obtenir sur le papier la coloration bleue. Le titre ainsi corrigé correspond à 0,01 gr. de tannin pur.

Une fois le titre de la solution d'iode établi, on procède au titrage de la matière tannifère de la manière suivante : On en pèse un poids tel que l'extrait aqueux que l'on préparera en épuisant par l'eau la matière tannifère contienne environ 0,10 gr. d'acides astringents pour 100. On mesure 10 C. C. de cet extrait, et après les avoir saturés avec une solution faible de carbonate de sodium et y avoir ajouté 2 C. C. de solution saturée de bicarbonate de sodium, on y verse goutte à goutte la solution d'iode, jusqu'à ce qu'on obtienne la zone bleue sur le papier amidonné. Après avoir corrigé le volume de la solution d'iode employée pour le titrage, on a tous les éléments nécessaires pour calculer la teneur de la matière tannifère en *acides astringents solubles dans l'eau*. Par une seconde opération il faut déterminer la quantité d'acide astringent analogue à l'acide gallique, qui ne se combine pas avec la peau, de façon à pouvoir obtenir la teneur en tannin fixable par la peau.

Pour déterminer l'acide astringent non fixable par la peau, on procède comme il suit : Dans 30 à 35 C. C. de l'extrait aqueux primitif, on introduit de petits fragments de peau épilée, purifiée et sèche, et environ un gramme de la même peau réduite en poudre (voy. p. 973); on mélange le tout et on laisse en contact pendant douze heures; au bout de ce temps, on passe le mélange à travers un linge, on exprime légèrement le résidu et on filtre. Sur 10 C. C. de la solution ainsi épuisée par la peau, on opère, avec la solution d'iode, le titrage de l'*acide astringent non fixable par la peau*. En retranchant le second titre du premier titre correspondant aux acides astringents totaux, on obtient le volume de solution d'iode absorbé par le tannin ou l'*acide astringent fixable par la peau*.

L'exemple suivant, qui a rapport au titrage d'un bois de châtaignier, complètera la description précédente :

Volume de solution d'iode saturant 0,01 gr. de	
tannin pur	8,6 C. C.
Correction pour un volume de 50 C. C.	0,4 »
Titre corrigé de la solution d'iode.	8,2 C. C. = 0,01 gr. de tannin pur.

Prise d'essai : 1 gr. de sciure fine de bois de châtaignier ; volume de l'extrait aqueux = 100 C. C. ;

prise d'essai pour le titrage = 10 C. C. ; volume de la solution d'iode employé pour le titrage = 9,1 C. C. — 0,4 C. C. (correction) = 8,7 C. C. On a donc :

8,2 titre de la solution d'iode : 0,01 gr. tannin pur = 8,7 C. C. vol. employé pour le titrage : x tannin, soit 0,01060 ou 10,60 pour 100 d'acides astringents solubles dans l'eau.

Après le traitement par la peau, 10 C. C. de la solution épuisée n'ont plus exigé que 1,4 C. C. de solution ou, après correction, 1 C. C. On a donc :

8,2 : 0,01 = 1 : x = 0,00121 ou 1,21 pour 100 d'acide astringent non fixable par la peau.

On a donc trouvé :

1° Acides astringents totaux	10,60 pour 100
2° Acide astringent non fixable par la peau	<u>1,21</u>
Et 3° par différence : acide astringent fixable par la peau	9,39

Le titrage des matières astringentes au moyen de la solution d'iode donne des résultats exacts, si l'on a soin de préparer les prises d'essai de façon qu'on ait en solution environ 0,10 gr. pour 100 d'acide astringent et d'opérer dans les mêmes conditions que pour la détermination du titre de la solution d'iode, titre qui doit toujours être maintenu de façon qu'un peu moins de 10 C. C. correspondent à 0,01 gr. de tannin. Il faut verser la liqueur titrée goutte à goutte en remuant constamment le mélange. Bien que la combinaison de l'iode avec le tannin soit, le plus souvent, colorée en rouge vineux plus ou moins intense, il est toujours très facile de reconnaître la zone bleue qui se produit sur le papier amidonné lorsque l'opération est terminée. Le papier qui convient le mieux pour l'essai est le papier à filtration rapide de *Brewer* ; il est épais, très poreux et absorbe rapidement la goutte de liquide déposée à sa surface. Le titrage est achevé lorsque, après avoir promené quatre ou cinq fois la baguette de verre dans le mélange, la goutte portée sur le papier amidonné y laisse une zone bleue, même lorsque cette coloration disparaît quelque temps après. Quand les matières tannantes à essayer renferment de l'amidon, il faut, afin d'éviter l'absorption de l'iode par ce dernier, au lieu d'employer l'eau pour les épaisir, avoir recours à l'alcool, de façon à rendre l'amidon insoluble ; lorsque la matière est épuisée, on chasse l'alcool par évaporation et on le remplace par de l'eau.]

Essai de l'écorce de chêne. — 1° *Préparation de l'extrait.* — L'examen microscopique de l'écorce de chêne montre que le tannin n'est pas distribué partout uniformément. Si l'on place dans la glycérine des coupes minces d'écorces jeunes et anciennes, puis, si l'on ajoute une petite quantité de solution de perchlorure de fer et si on les examine au microscope, les parties contenant du tannin se distinguent très nettement par leur coloration bleue ou noire.

Les cellules fibreuses ne contiennent pas de tannin. D'après *Neubauer*, elles forment dans les jeunes écorces un anneau entre l'écorce moyenne et l'écorce interne ; en outre, elles se trouvent disséminées dans l'écorce moyenne, dans le liber et dans l'écorce extérieure. Pour avoir un échantillon moyen exact, il faut mélanger uniformément l'écorce moulue et surtout faire attention à ce que la poudre et les fibres soient bien mêlées, parce que, d'après *Neubauer*, la poudre est plus riche en tannin que les fibres.

Pour obtenir un échantillon moyen exact d'écorces non moulues, *F. Kathreiner*¹ propose de procéder de la manière suivante : Sur une surface bien propre et unie

¹ Gerberzeitung, t. XXIII, n° 12.

on étend les échantillons pris en différents points, de façon que l'échantillon prélevé le premier occupe une hauteur 1 à 1,5 cm. environ et une surface de 9 cm.q. ; on place ensuite par-dessus le deuxième échantillon, puis le troisième et les suivants, jusqu'à une hauteur de 10 à 15 cm. Maintenant on prend dans 8 à 10 endroits des échantillons de chacun 10 cm.q. et on les place les uns au-dessus des autres comme précédemment, dans l'ordre de leur prélèvement, mais en les étendant sur une surface de 900 cm.q. Trois ou quatre échantillons de chacun 100 cm.q. de surface environ pris sur ce tas peuvent encore être superposés une fois ou remis au chimiste. On peut, suivant les circonstances, modifier cette manière de faire, quant à la grandeur de la surface à donner aux échantillons. Pour prélever des échantillons des vallonées non moulues, on prend quelquefois des fragments sur les différentes écailles ou bractées en les cassant à l'aide d'une pince. *Kathreiner* fait remarquer qu'il faut aussi prendre la partie de la capsule sur laquelle repose le gland, parce que celle-ci est en majeure partie formée de cellules fibreuses et ne contient que des traces d'acide tannique.

Neubauer prend un échantillon de 1000 gr. et il le pulvérise à l'aide d'un moulin avec noix en acier. Une portion suffisante pour l'analyse est ensuite desséchée complètement à 100° au bain-marie, puis versée encore chaude dans un ballon bien desséché, qu'on bouche avec soin. Après le refroidissement, on pèse des quantités de 20 gr. chacune pour la préparation de l'extrait aqueux. La durée de l'ébullition doit être la même pour les mêmes quantités d'écorce ; on en fait bouillir 20 gr. pendant trois quarts d'heure avec 750 C. C. d'eau, après refroidissement on verse dans un ballon d'un litre, on remplit celui-ci jusqu'au trait de jauge, on agite bien, on laisse déposer ou l'on filtre, à l'aide d'une pipette, on prend pour l'essai 10 à 20 C. C., suivant la teneur de l'écorce en tannin¹.

Dans un grand gobelet de verre reposant sur une base blanche, on verse 10 à 20 C. C. de cet extrait aqueux, 20 C. C. de solution d'indigo, 10 C. C. d'acide sulfurique étendu et 750 C. C. d'eau ; on fait ensuite couler goutte à goutte, à l'aide d'une burette de *Gay-Lussac*, une solution de caméléon, jusqu'à ce que la couleur bleue du liquide soit transformée en un beau jaune d'or.

On pourrait objecter à l'emploi de cette méthode de dosage du tannin dans l'écorce de chêne, que l'extrait de celle-ci n'est pas une solution d'acide tannique pur, mais qu'elle renferme, comme on l'a déjà dit précédemment, une série d'autres corps, et que les tannins qu'on rencontre dans cette écorce, et auxquels *R. Wagner* donne le nom de physiologiques, ne sont pas identiques avec le tannin pathologique, le tannin de la noix de galle, auquel on rapporte les résultats. — Relativement à la dernière objection, nous ferons remarquer que

¹ *Neubauer* (*Zeitschrift für anal. Chemie*, 1871, p. 32) a montré qu'une ébullition même de trois heures est sans influence sur le résultat et que par suite il est inexact que l'acide tannique est décomposé par ébullition avec de l'eau, comme le pensait *Neubrand*. Suivant *Lipowitz* (*Gerberzeitung*, p. 187) et *Mittenwei* (*Journ. f. prakt. Chem.*, t. XCI), une partie de l'acide tannique serait combinée et ne pourrait être que difficilement ou même pas du tout extraite par l'eau seule ; ce fait a été confirmé par *Neubauer*. Ce dernier a trouvé que la teneur en tannin d'une seule et même écorce varie suivant que celle-ci est extraite à chaud ou à froid.

La teneur en tannin difficilement soluble varie dans les différentes écorces. L'écorce extraite à froid contient encore de l'acide tannique, qu'on peut extraire par plusieurs ébullitions successives.

les résultats obtenus ne donnent pas la teneur absolue de l'écorce de chêne en acide tannique. Les nombres obtenus ne sont que relatifs, mais cependant parfaitement comparables entre eux. Généralement, on désire connaître non pas la teneur absolue en acide tannique, mais combien une écorce contient plus de tannin qu'une autre avec laquelle on la compare; la méthode en question donne des résultats tout à fait convenables pour cet objet.

La première objection relative à la présence dans l'écorce de chêne de différentes matières organiques, qui sont détruites par le caméléon et nuisent par suite au résultat de l'essai, ne peut guère non plus subsister.

A ces substances, qui se rencontrent dans l'extrait aqueux de l'écorce à côté de l'acide tannique, appartiennent entre autres l'acide pectique, l'acide malique, des matières grasses, etc. *Cech*¹ a fait, il y a quelque temps déjà, des expériences relativement à la manière dont se comportent vis-à-vis du caméléon les solutions étendues des acides acétique, malique, tartrique et citrique, du sucre, de la dextrine, de la gomme, des matières grasses, de la caféine, de l'urée, etc. Il a trouvé que ces substances ne sont pas du tout oxydées en solutions étendues, et même qu'en solutions concentrées elles ne le sont qu'au bout de quelque temps. Si donc on veut éviter complètement l'action de la solution de caméléon sur ces substances, il suffit, d'après *Cech*, d'étendre convenablement l'extrait aqueux de l'écorce.

Neubauer a montré par des expériences répétées que la solution de caméléon n'est pas sans action sur l'acide pectique. Il a trouvé dans ces expériences que le charbon animal peut enlever tout le tannin à un liquide tenant ce corps en dissolution. Se basant sur ce fait, *Neubauer* propose de modifier comme il suit le procédé de *Löwenthal*.

Dans 10 ou 20 C. C. de la décoction de l'écorce, on détermine comme il a été dit précédemment, à l'aide du caméléon, la teneur en tannin. On traite ensuite 10 ou 20 autres C. C. de la même décoction avec du noir animal pur, jusqu'à ce que le liquide filtré, additionné d'acétate de sodium et de perchlorure de fer, ne donne plus la réaction de l'acide tannique. On mélange le liquide séparé par filtration du noir animal avec 20 C. C. de solution d'indigo et 10 C. C. d'acide sulfurique étendu, on porte le tout au volume de 700 à 800 C. C. en ajoutant de l'eau et l'on titre. — Des centimètres cubes de caméléon trouvés lors du premier titrage, on retranche ceux employés dans la seconde expérience, après déduction du nombre nécessaire pour l'indigo, et avec le reste on calcule la quantité de l'acide tannique pur. L'acide pectique et les autres substances qui sont détruites par le caméléon restent en solution lors du traitement par le noir animal; la quantité de caméléon qu'elles nécessitent est déterminée à part et on peut en tenir compte. Les corps non retenus par le noir ont exigé pour 10 C. C. d'extrait d'écorce 0,20 à 0,25 C. C. de caméléon.

Avec les matières tannantes, comme le sumac, les vallonées, les dividivi, etc., qui renferment, outre le tannin, de l'acide gallique, lequel est également oxydé par le caméléon et absorbé par le charbon, on obtient avec la méthode de *Löwenthal* des résultats trop élevés; dans ce cas, on peut employer soit le procédé de

¹ Zeitschrift für anal. Chemie, t. VII, p. 134.

Hammer, soit celui de *Risler-Beunat*. Néanmoins, la méthode de *Löwenthal*, modifiée par *Neubauer*, fournit des résultats parfaitement concordants.

*J. Löwenthal*¹ lui-même a modifié son procédé de dosage de l'acide tannique. Il titre d'abord avec le caméléon en présence d'une solution d'indigo ; la quantité de caméléon employée indique la proportion de l'acide tannique et des autres corps oxydables. Dans une autre portion mesurée de l'extrait de la substance tannante, il précipite tout l'acide tannique avec de la gélatine ou avec de la poudre de peau préparée comme dans la méthode de *Hammer*, et il filtre après que le précipité s'est déposé. On mélange une quantité mesurée du liquide filtré avec de la solution d'indigo et on titre avec le caméléon. En retranchant la quantité de caméléon employée pour le second titrage de celle employée lors du premier, on a les éléments nécessaires pour le calcul de la proportion du tannin². Suivant *Procter*³, la méthode donne de bons résultats et est d'une exécution facile.

Comparaison des résultats fournis par les méthodes précédemment décrites. — *Hallwachs*⁴ a comparé les différentes méthodes de dosage du tannin, en analysant la même écorce d'après les différentes méthodes. Le tableau suivant montre quelles grandes différences il existe entre les résultats obtenus :

¹ Zeitschrift für anal. Chem., 1877, p. 33.

² Un exemple, emprunté à *Löwenthal*, facilitera l'intelligence des indications qui précèdent : On a fait bouillir pendant quelque temps 10 gr. de sumac avec trois quarts de litre d'eau ; après refroidissement, on a complété le volume à 1 litre.

1° 10 C. C. de solution de sumac et 25 C. C. de solution d'indigo ont exigé	16,6 C. C.
2° Dans la seconde expérience.	16,5 C. C.
Soit en totalité.	33,1 C. C.
Les 50 C. C. de solution d'indigo ont exigé.	13,2 C. C.
Par conséquent 20 C. C. de sumac ont employé.	19,9 C. C.
1° 50 C. C. du liquide filtré provenant de la précipitation de la solution par la gélatine ou la poudre de peau ont exigé	41,2 C. C.
2° Dans la seconde expérience.	11,1 C. C.
Soit en totalité.	22,3 C. C.
Solution de caméléon.	
50 C. C. de solution d'indigo ont exigé.	13,2 C. C.
L'acide gallique et les autres corps oxydables contenus dans 100 C. C. ont donc employé	9,1 C. C.

de caméléon ; 20 C. C. de solution de sumac ont par conséquent exigé 1,8 C. C. Si l'on retranche ces 1,8 C. C. de 19,9 C. C., on obtient la quantité de solution de caméléon qui est nécessaire pour 20 C. C. de solution de sumac.

³ Chemical News, 1877, n° 924.

⁴ Dingler's polyt. Journ., t. CLXXX.

ÉCORCE	TENEUR EN TANNIN DÉTERMINÉE PAR LA MÉTHODE DE :				
	<i>Fehling-Müller</i>	<i>Löwenthal</i>	<i>Hammer</i>	<i>Fleck</i>	<i>Mittenzwei</i>
A	6,16	—	5,24	—	—
B	6,11	—	5,25	—	—
I	13,80	13,24	13,00	12,10	14,07
II	9,74	9,35	9,00	8,48	10,31
III	9,25	9,28	8,77	8,15	10,22
IV	8,90	8,57	8,00	7,48	9,27

La méthode de *Mittenzwei*, comparée à celles de *Fehling-Müller* et de *Löwenthal*, donne d'après ce tableau des résultats qui sont trop élevés de 0,5 à 0,9 pour 100. Le procédé de *Fleck* fournit les résultats les plus bas ; ils diffèrent de 0,5 à 0,7 pour 100 en moins de ceux obtenus par les méthodes de *Fehling-Müller* et de *Löwenthal*, lesquels sont assez concordants. Entre eux se trouvent les résultats fournis par le procédé de *Hammer*, qui sont un peu plus bas que ceux des méthodes de *Fehling-Müller* et de *Löwenthal*. Si l'on admet avec *Neubauer* que dans la méthode de *Löwenthal* on obtient en présence de pectine des résultats trop élevés de 0,2 à 0,3 pour 100, on voit que le procédé de *Hammer* et la méthode modifiée de *Löwenthal* fournissent des résultats presque exactement concordants.

3. Eau. — Depuis longtemps déjà on a accordé dans l'industrie du tannage des peaux une grande importance à la qualité de l'eau. Aujourd'hui encore on regarde l'eau de certaines contrées comme uniquement propre à la fabrication du cuir à semelles, et pour cette raison on ne prépare dans ces contrées que du cuir de cette sorte, ou bien on la considère comme ne convenant que pour la préparation du cuir à œuvre et on fabrique exclusivement cette espèce. Les empiriques vont même jusqu'à attribuer presque entièrement à la nature de l'eau les bonnes qualités du cuir à œuvre, tandis qu'il est bien évident que celles-ci résultent du concours de plusieurs facteurs.

Les opinions relativement à la convenance de l'emploi d'une eau pour la fabrication du cuir à œuvre ou du cuir à semelles sont souvent très divergentes, parce qu'elles ne reposent pas sur une analyse chimique de l'eau, mais seulement sur des caractères extérieurs, à peu près sans valeur.

En général, on exige une eau douce pour la fabrication du cuir à œuvre, et une eau dure pour celle du cuir à semelles. Nous ne nous étendrons pas plus longuement sur cette question, qui serait plus convenablement traitée dans un ouvrage de chimie technologique.

La recherche et le dosage de la chaux, de la magnésie, des alcalis, des acides chlorhydrique, sulfurique et carbonique, dont les proportions plus ou moins grandes donnent à l'eau un caractère particulier, sont effectués comme il a été dit dans le Chap. I (p. 1 et suiv.). Mais dans beaucoup de cas, l'analyse complète de l'eau est remplacée par un essai hydrotimétrique (voy. p. 10).

4. Chaux. — La chaux est employée en grande quantité dans les tanneries, sous forme de lait, pour le dépilage des peaux ; on l'essaye, lorsqu'elle a servi pendant 4 ou 5 mois dans les fosses à chaux, au point de vue de sa teneur en hydroxyde de calcium qui est son élément actif. Dans ce but, on filtre rapidement sur un filtre à plis la solution contenue dans les fosses, on lave plusieurs fois à l'eau distillée, puis on ajoute de la teinture de tournesol, et l'on titre avec une solution normale d'acide oxalique, jusqu'à ce que la couleur bleue de la liqueur commence à passer au rouge. 1 C. C. de solution d'acide oxalique normal correspond à 0,028 gr. de chaux caustique. Le lavage doit être effectué rapidement, afin d'empêcher l'absorption de l'acide carbonique de l'air par la chaux et la transformation de celle-ci en carbonate insoluble.

5. Matières employées pour le graissage. — *a. Suif.* — Le point de fusion de cette matière grasse, que le commerce fournit assez pure à l'état fondu, donne des indications suffisantes relativement à sa qualité. Le point de fusion des différentes sortes de suifs est compris entre 37 et 52° ; pour le déterminer, on procède de la manière suivante : Dans un petit tube de verre étiré à la lampe en une pointe fine on introduit une petite quantité de suif, on fixe le tube sur un thermomètre au moyen d'un anneau en caoutchouc et on les plonge tous les deux dans un gobelet de verre contenant de l'eau, que l'on chauffe avec précaution. Au moment où le suif passe de l'état solide à l'état liquide, on lit la température, on laisse ensuite la matière se solidifier et on recommence l'expérience.

b. Paraffine. — Depuis quelque temps, la paraffine est souvent employée à la place du suif. Son prix dépend de son point de fusion ; les sortes à point de fusion élevé sont payées moins cher que celles qui fondent à basse température ; c'est pourquoi il suffit aussi pour cette substance de déterminer son point de fusion (voy. Suif).

c. Dégras. — Le dégras, qui est maintenant employé très fréquemment à la place de l'huile de poisson, est une émulsion huileuse, que l'on obtient comme résidu du chamoisage des peaux, ou bien que l'on prépare spécialement pour la fabrication du cuir. La détermination de la teneur en matière grasse est ce qu'il y a de plus important ; mais il est aussi souvent nécessaire de doser la cendre et de rechercher la présence de l'acide sulfurique libre.

Le dégras qu'on rencontre dans le commerce offre une composition très variable ; comme sa valeur dépend uniquement de sa teneur en matière grasse, cette teneur devrait toujours être déterminée. *Jacobsen*, de Berlin, a analysé des dégras de Cologne, d'Amiens et de Hollande ; il a trouvé dans les premiers 29 à 50 p. 100 d'eau, dans les seconds 19 à 20 pour 100 et dans les troisièmes 11 à 12 pour 100. La teneur en cendre s'élevait pour les dégras de Hollande à 0,28, pour ceux d'Amiens à 1,5 et pour ceux de Cologne à 2,5 pour 100.

Pour doser la matière grasse, on peut procéder comme il suit : On pèse exactement 6 à 10 gr. de dégras, on fait bouillir avec 50 à 60 C. C. de lessive de potasse ou de soude à 10 ou 12 pour 100, jusqu'à saponification complète ; on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu, jusqu'à ce que le mélange fasse virer au rouge le papier de tournesol bleu et que le savon formé soit décomposé en acides gras et sulfate ou chlorure alcalin. Les premiers se rassemblent sous forme d'une couche huileuse à la surface du liquide. Afin de

les séparer facilement de ce dernier, on ajoute une petite quantité de cire blanche exactement pesée. Par le refroidissement, les huiles se séparent alors avec la cire sous forme d'une croûte solide que l'on peut enlever facilement et sans perte et dessécher entre des feuilles de papier buvard. Pour être sûr que toute l'eau a été éliminée, on fond la matière grasse dans un petit verre taré. Si après la fusion il se dépose encore une goutte d'eau, on chauffe la masse grasseuse à 100°, jusqu'à ce que toute l'eau soit volatilisée. Après refroidissement, on pèse et du poids obtenu on retranche celui de la cire ajoutée.

Détermination de la teneur en cendre. — Elle peut être effectuée d'après la méthode ordinaire, par calcination d'une quantité pesée dans une capsule en platine, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un résidu blanc, qui est ensuite pesé.

Il est aussi important de rechercher si le dégras renferme de l'*acide sulfurique* ; on procède dans ce but d'après la méthode ordinaire.

d. Huile de poisson. — Les huiles de poisson dont on se sert le plus souvent dans le tannage des peaux sont les huiles de phoque et de baleine ; on emploie rarement l'huile de foie de morue vraie. Celle-ci est fréquemment falsifiée avec de la résine. La recherche de cette dernière est effectuée comme il a été dit à propos des huiles (voy. p. 600). Pour découvrir les autres matières étrangères, il faut soumettre la substance à une analyse exacte.

e. Glycérine. — Depuis quelque temps, on emploie la glycérine pour l'apprêt des cuirs à œuvre. L'essai consiste uniquement dans la détermination du poids spécifique, parce que ce dernier permet de se rendre compte de la teneur en eau et par suite de la qualité de la glycérine. Le poids spécifique diminue avec l'augmentation de la teneur en eau, comme le montre la table suivante :

Eau dans 100 parties de glycérine.	Poids spécifique.
0.	1,266
5.	1,250
10.	1,233
15.	1,217
20.	1,202
25.	1,187
30.	1,169
35.	1,155
40.	1,144
45.	1,130
50.	1,117

Voyez aussi la table de la page 607.

Produit : cuir. — Aucun autre produit que le cuir n'a jusqu'à ce jour si peu attiré l'attention au point de vue de son essai chimico-technique, en vue de la détermination de sa valeur et de sa qualité. Le consommateur et le marchand s'abstiennent de prime abord de toute appréciation et ils achètent à des fabriques renommées ou bien ils apprécient le cuir uniquement d'après l'aspect de sa section, d'après sa souplesse et son poids. Bien qu'on ne puisse pas contester que ces caractères extérieurs soient à peu près suffisants pour les connaisseurs, il est cependant évident qu'ils laissent relativement à la valeur encore beaucoup de

points obscurs. Il suffit, par exemple, de se rappeler combien est variable la teneur en eau dans les différentes sortes de cuirs, suivant le temps pendant lequel ils ont été conservés, pour démontrer l'importance d'une méthode d'essai basée sur la mesure et le poids.

Malheureusement, des recherches approfondies dirigées dans ce sens n'ont pas encore été entreprises par des hommes compétents et dans les traités de chimie technologique, on ne trouve à peu près rien sur ce sujet. *Ed. Marquis*¹ a soumis à un essai chimique différentes sortes de cuirs des tanneries du gouvernement d'Arkhangel et il a suivi pour cela la marche suivante :

Procédé de Marquis. 1^o *Dosage de la matière grasse et de la résine.* — Une quantité exactement pesée de cuir coupé en menus morceaux et préalablement desséché dans l'exsiccateur, fut soumise à trois digestions successives avec de l'éther; après que ce dernier eut été distillé, le ballon, préalablement taré, fut pesé avec le résidu. Le mélange, composé de matières grasses et de corps résineux, fut traité par de l'alcool froid, afin de séparer les principes résineux d'avec la matière grasse. — Cette méthode de dosage des corps gras ne peut pas donner des résultats exacts, parce que, indépendamment de ces corps, d'autres substances, comme par exemple le tannin, peuvent être dissoutes par l'éther.

2^o *Dosage de la chaux dans le cuir.* — 6,211 gr. de cuir coupé en menus morceaux furent incinérés dans un creuset de platine, la cendre fut traitée par l'acide chlorhydrique, la solution filtrée et le filtre bien lavé avec de l'eau. Du liquide filtré, la chaux fut précipitée par l'hydroxyde et l'oxalate d'ammonium. Le précipité fut lavé et dissous dans l'acide azotique. Dans la solution ainsi obtenue l'acide oxalique fut dosé par titrage avec le caméléon et la quantité de la chaux calculée avec le nombre de centimètres cubes de caméléon employé. *Marquis* a trouvé dans différents échantillons 1 et 3 pour 100 de chaux.

3^o *Dosage des principes tannants.* — La méthode de dosage du tannin employée par *Marquis* repose sur des principes si incertains, que l'on peut se dispenser de la décrire.

Méthode de Heinzerling. — *Heinzerling* propose, à la place de la méthode de *Marquis*, le procédé suivant :

Dosage de l'eau. — 10 gr. de cuir à semelles ou de cuir à œuvre, coupés en petits cubes, sont desséchés dans un courant d'air sec à 80 ou 90°, jusqu'à ce qu'on ne remarque plus de diminution de poids. On se sert pour cela d'un bain d'air comme celui qui est représenté par la figure 256.

Le cuir coupé est placé dans un tube renflé au milieu et étiré en pointe en avant; il est ensuite introduit dans le bain d'air et desséché.

Détermination de la teneur en cendre. — 5 gr. de cuir sont calcinés dans un creuset en platine ou en porcelaine jusqu'à ce que tout le charbon soit brûlé. Si l'opération présente des difficultés, on ajoute avec précaution un peu d'azotate d'ammonium, afin de favoriser l'incinération. La cendre est pesée et calculée comme à l'ordinaire.

Si l'on trouve une teneur en cendre très élevée (7 à 10 pour 100), de façon à faire soupçonner que le cuir a été chargé avec une matière minérale, on com-

¹ Pharm. Zeitschrift f. Russland, t. IV, p. 389; Zeitschrift für anal. Chem., 1866, p. 236.

mence par essayer la cendre qualitativement, d'après les méthodes analytiques ordinaires, et ensuite, dans un nouvel échantillon de cuir on dose les substances étrangères que l'on a découvertes (comme le chlorure de baryum ou de calcium).

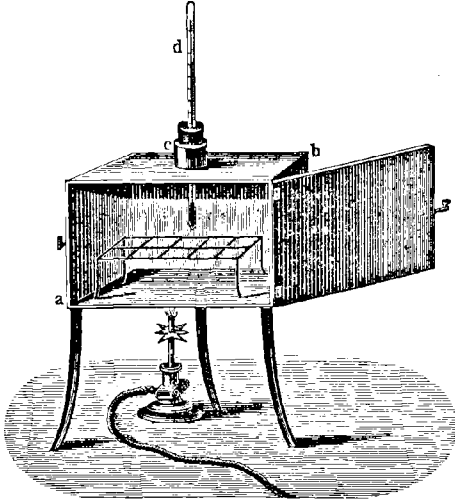


Fig. 256. Bain d'air.

Comme la *chaux* exerce sur le cuir une influence nuisible au point de vue de sa conservation, elle rend notamment le cuir à œuvre cassant, il est toujours important de connaître la teneur en chaux. A cet effet, on dissout dans l'acide chlorhydrique le résidu de l'incinération d'une quantité déterminée de cuir, on étend la solution avec de l'eau distillée, puis on filtre; on fait bouillir le liquide filtré avec quelques gouttes d'acide azotique, on ajoute du chlorure et de l'hydroxyde d'ammonium, afin de séparer le fer et l'alumine, et l'on filtre. Dans le

liquide filtré on précipite la chaux à l'état d'oxalate, au moyen d'une solution d'oxalate d'ammonium, et on le pèse sous forme de carbonate de calcium ou de chaux caustique. Si la solution chlorhydrique de la cendre renferme encore des métaux du cinquième groupe, il faut naturellement les éliminer.

Détermination de la teneur en matières grasses. — Comme plusieurs sortes de cuirs sont graissées outre mesure, surtout pour augmenter leur poids, il est intéressant de connaître leur teneur en matière grasse. A cet effet, on pèse, d'après *Cailletet*, 5 à 10 gr. de cuir coupé en menus morceaux et on les fait bouillir pendant longtemps dans un petit ballon avec 60 à 70 C. C. d'une lessive de potasse ou de soude à 6 ou 8 pour 100, afin de saponifier les matières grasses animales et végétales. Si ensuite on décompose la solution de savon par l'acide chlorhydrique, les acides gras mis en liberté se rassemblent à la surface du liquide.

Pour doser ces derniers, on les dissout dans 20 ou 30 C. C. d'essence de térébenthine, on verse le liquide avec la solution des acides gras dans un tube gradué, on lit le volume occupé par la couche d'essence de térébenthine contenant les acides gras en dissolution, et l'augmentation du volume de l'essence fait connaître la quantité des acides gras. Si l'on a employé, par exemple, 20 C. C. d'essence de térébenthine et si le volume de la solution des acides gras dans l'essence s'élève à 26 C. C., il en résulte que la quantité de ces acides est égale à 6 C. C. Pour trouver leur poids, il suffit de multiplier les centimètres cubes trouvés par la densité.

Au lieu de la méthode qui vient d'être décrite, on peut aussi se servir du procédé mentionné précédemment à propos de l'analyse du dégras.

Ces méthodes de dosage des matières grasses ne sont pas absolument exactes, parce que ces matières sont pesées sous forme d'acides gras ; elles sont cependant suffisantes pour les usages techniques.

Dosage de l'azote. — Comme la peau nettoyée (le chorion ou derme dépouillé de l'épiderme) présente une teneur en azote déterminée, Müntz a proposé de doser l'azote du cuir et d'en tirer des conclusions sur la composition chimique de ce dernier. La méthode est applicable aussi bien au cuir tanné au tan qu'au cuir tanné avec des sels minéraux.

On mélange 0,60 à 1 gr. de cuir râpé ou haché finement avec de la chaux sodée et on verse le mélange dans un tube assez long, après quoi l'on dose l'azote à l'état d'ammoniaque d'après la méthode de *Varrentrapp-Will*. Mais il faut bien se garder de peser tel quel le chlorure de platine et d'ammonium obtenu par précipitation au moyen du chlorure de platine et de calculer avec le poids trouvé la teneur en azote, parce que les bases ammoniacales à poids moléculaire élevé qui prennent naissance pendant la calcination de la peau ou du cuir avec de la chaux sodée forment également des combinaisons avec le chlorure de platine. Il est par suite nécessaire de calciner le précipité dans un creuset en porcelaine et de calculer la teneur en azote avec le platine métallique obtenu (1 équiv. de platine = 1 équiv. d'azote).

Suivant *Reimer*, la coriine qui existe en petite quantité dans la peau a pour formule $C^{30}H^{50}Az^{10}O^{15}$, et contient par conséquent 28,5 pour 100 d'azote. La substance du tissu conjonctif, de laquelle la peau brute est formée en majeure partie, a pour formule $C^{45}H^{25}Az^8O^8$ et renferme 50,5 pour 100 d'azote. En admettant qu'il y ait dans la peau 4 à 6 pour 100 de coriine, on peut considérer que sa teneur en azote est égale à 50 pour 100. Si donc, analysant un cuir, on trouve 15 pour 100 d'azote, cela indique qu'il renferme 50 pour 100 de peau et 50 pour 100 d'autres substances, telles que de l'eau, des matières tannantes, des matières grasses, etc.

Matière tannante. — *a. Tannin.* La détermination de la matière tannante contenue dans un cuir est plus intéressante au point de vue scientifique qu'au point de vue pratique. On ne connaît pas encore de méthodes exactes pour effectuer cette détermination. Celle de *Marquis* est, comme on l'a déjà fait remarquer, défectueuse en plusieurs points. D'autres méthodes exigent une séparation préalable de l'acide tannique d'avec la fibre animale, ce qui est difficile sans décomposer celle-ci. La méthode de *Mitzenzwei* mérite seule d'être soumise à un essai approfondi.

b. Éléments minéraux. — Les substances minérales contenues dans le cuir tanné d'après le procédé de *Knapp*, à l'aide des sels de fer, ou d'après celui de *Heinzerling*, avec les chromates alcalins, les sels de chrome et les combinaisons de l'aluminium, peuvent être déterminées par les méthodes analytiques ordinaires après destruction de la fibre animale.

Pour juger si un cuir est complètement tanné, on en examine généralement la surface de section, qui, s'il en est ainsi, doit être partout parfaitement homogène et ne doit pas offrir des bandes foncées sur les côtés ni dans le milieu. Le cuir incomplètement tanné présente au contraire une surface dépourvue d'homogénéité et des bandes foncées sur les côtés comme dans le milieu.

La manière dont le cuir préparé au tan se comporte au contact de l'eau bouillante peut être utilisée pour distinguer le cuir complètement tanné d'avec celui qui ne l'est qu'incomplètement. Si l'on fait bouillir avec de l'eau une mince lamelle de cuir incomplètement tanné, elle se gonfle beaucoup, devient transparente et gluante comme une couenne de lard; les parties qui sont complètement tannées paraissent seules opaques et de couleur brun café. Frotté entre les doigts, un pareil cuir est mou et collant. La décoction qu'il fournit est ordinairement trouble pendant qu'elle se refroidit, elle est colorée en jaune ou en brun clair et après évaporation du liquide elle fournit par le refroidissement un peu de gélatine. Le cuir complètement tanné, coupé en minces lanières et bouilli avec de l'eau, se ratatine fortement, devient opaque et de couleur brun café, et, frotté entre les doigts après refroidissement, il se montre très friable. La décoction obtenue avec le cuir complètement tanné est transparente, colorée en brun rouge et, après évaporation jusqu'à consistance sirupeuse, elle ne se prend pas en gelée par le refroidissement.

Recherche des substances employées pour charger le cuir. — Afin d'augmenter le poids du cuir, on enduit fréquemment, depuis quelque temps, le côté du poil avec des solutions aqueuses concentrées de *chlorure de baryum*, de *chlorure d'aluminium* ou de *glucose*, et quelquefois même on imprègne toute la masse du cuir avec ces liquides. Il n'est pas difficile de découvrir ces substances, parmi lesquelles les deux premières doivent être considérées comme les plus nuisibles. A cet effet, on fait digérer le cuir pendant quelques heures dans de l'eau tiède; on acidifie une partie de la solution aqueuse obtenue avec de l'acide azotique, et ensuite on recherche le chlore au moyen de l'azotate d'argent. Dans une autre partie on recherche le baryum par l'acide sulfurique, et, dans une troisième, l'aluminium, à l'aide de l'hydroxyde d'ammonium.

Dans les trois cas, il se produit des précipités si ces corps sont présents. Le chlorure d'argent se colore promptement en brun sous l'influence de la lumière, le précipité d'alumine produit par l'ammoniaque est volumineux. S'il ne se forme que de légers troubles dans ces trois réactions, il n'y a pas de falsification. — La recherche du glucose est un peu plus difficile, parce que la matière tannante entrée en dissolution, le tannin par exemple, donne du glucose en se dédoublant, ce à quoi il faut faire attention. Comme il a été dit plus haut, on fait digérer le cuir pendant quelque temps avec de l'eau tiède, on ajoute avec précaution un peu d'acétate de cuivre, afin de précipiter tout le tannin qui se trouve en dissolution, on filtre; s'il se produit un précipité, on ajoute de la liqueur de *Fehling* et l'on fait bouillir pendant 12 à 15 minutes environ. S'il se forme un abondant précipité de protoxyde de cuivre, on peut conclure que le cuir a été chargé avec du glucose.

Essai du cuir par les méthodes physiques. — Si l'on ne veut essayer que la qualité du cuir, les méthodes suivantes peuvent fournir des indications directes :

I. *Changement de volume et résistance au contact de l'eau.*

Comme la résistance du cuir au contact de l'eau est une de ses propriétés les plus précieuses, on doit regarder comme le meilleur cuir celui qui absorbe l'eau avec le plus de lenteur et en moindre quantité.

Les tableaux suivants fournissent sur ce point des indications faciles à comprendre sans aucune explication :

	CUIR PRÉPARÉ AU TAN									
	CUIR A SEMELLES A				CUIR A SEMELLES B				CUIR DE VEAU C	
	POIDS	AUGMEN- TATION	ÉPAIS- SEUR	AUGMEN- TATION	POIDS	AUGMEN- TATION	ÉPAIS- SEUR	AUGMEN- TATION	POIDS	AUGMEN- TATION
	gr.	p. 100	mm.	p. 100	gr.	p. 100	mm.	p. 100	gr.	p. 100
Au commencement.	2,43	—	3,45	—	2,40	—	4,25	—	1,5	—
Après 35 minutes .	3,03	24,7	4,25	23,1	3,50	42,8	4,75	11,7	2,3	53,3
— 16 heures. .	3,33	37,0	4,60	33,3	3,30	34,7	4,60	8,2	2,5	66,6
— 4 jours . .	3,35	37,0	4,60	33,3	3,60	46,9	4,70	10,6	2,56	70,6

	CUIR TANNÉ AVEC DES SELS MINÉRAUX (PROCÉDÉ <i>Heizerling</i>)						
	CUIR A SEMELLES E				CUIR DE VEAU F		
	POIDS	AUGMENTATION	ÉPAISSEUR	AUGMENTATION	POIDS	AUGMENTATION	
	gr.	p. 100	mm.	p. 100	gr.	p. 100	
Au commencement.	2,66	—	4,75	—	1,50	—	
Après 35 minutes .	2,66	0,0	4,75	0,0	1,50	0,0	
— 16 heures. .	2,83	6,4	5,00	5,2	1,66	10,6	
— 4 jours . .	3,21	20,6	5,20	9,5	2,30	53,3	

Il ressort des nombres précédents que le cuir à semelles préparé au tan absorbe l'eau avec le plus de facilité, tandis que le cuir tanné par le procédé d'*Heizerling* n'en absorbe pas du tout au commencement de l'expérience, qu'il n'en absorbe que 6,5 pour 100 au bout de 16 heures et seulement 20 pour 100 après 4 jours.

Le cuir préparé au tan était assez fortement épuisé, de sorte que l'eau offrait une teinte foncée, et l'échantillon A n'augmenta plus de poids après 16 heures, B diminua même un peu du premier au second jour. Lorsqu'on courbait le cuir préparé au tan, l'eau sortait en gouttelettes même au bout de 35 minutes, tandis que pour le cuir tanné par procédé d'*Heizerling*, il ne sortait encore rien même au bout de 4 jours; seul le cuir à œuvre laissa à la fin échapper quelques gouttes d'eau.

II. *Essai de la solidité du cuir.* — L'essai de la solidité du cuir peut avoir deux buts différents; on veut déterminer la résistance qu'il offre lorsqu'il est soumis à une traction tendant à le déchirer ou bien la facilité plus ou moins grande avec laquelle il casse sous l'influence de courbures souvent répétées en un même point. Le premier essai s'applique surtout aux cuirs destinés à la fabrication des courroies de transmission, etc., et le second aux cuirs à œuvre et à semelles qui doivent être employés pour la confection des chaussures.

Différents appareils spéciaux ont été construits pour déterminer la *résistance à la déchirure*. Nous allons décrire brièvement celui qui a été imaginé par *Wiener* (fig. 257).

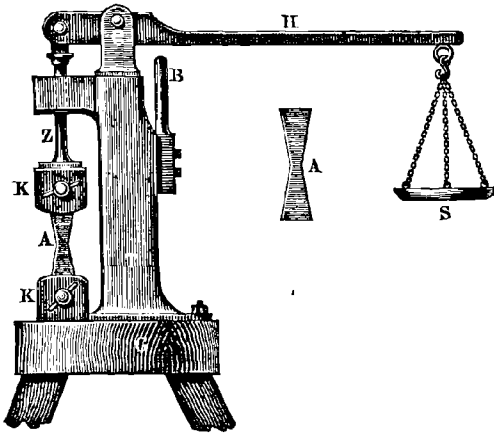


Fig. 257. Appareil pour l'essai de la solidité du cuir.

Les échantillons de cuir à essayer sont découpés dans un point déterminé de la peau. On leur donne la forme A (fig. 257) ou celle de la figure 258,



Fig. 258. Échantillon de cuir découpé pour l'essai.

lorsque, ce qui est souvent important, on veut déterminer en même temps l'*allongement* et l'*élasticité persistante*. Dans les essais comparatifs, il faut faire attention à ce que les échantillons aient tous la même épaisseur. On saisit le morceau de cuir à l'aide des deux pinces K. La pince supérieure est fixée au levier II par l'intermédiaire de la tige Z, qui passe à travers un trou pratiqué dans le support T. Le bras du levier, auquel est suspendu le plateau S, a une longueur égale à 100 fois celle de l'autre bras. Lorsque le plateau n'est pas chargé, les deux bras sont en équilibre. L'appareil est fixé sur un support G, en bois très solide. La pièce B empêche la chute du levier au moment où A vient à se déchirer. On charge le plateau S jusqu'à ce que le cuir se déchire. Plus le cuir s'allonge avant de se déchirer, et plus est grand le poids nécessaire pour produire la déchirure, plus le cuir est solide. Les poids ajoutés, multipliés par 100, indiquent la force nécessaire pour déchirer le cuir.

On n'a encore construit aucun appareil spécial pour déterminer la *facilité plus ou moins grande avec laquelle le cuir casse* lorsqu'il est soumis à des courbures répétées; il est vrai que le problème n'est pas facile à résoudre. Des industriels expérimentés ont adapté sur le bord d'un volant différents morceaux de cuir de façon à ce que, à chaque rotation, ils fussent courbés tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre; ils ont observé la manière dont se comportait chaque morceau de cuir jusqu'au moment de sa rupture, en tenant en même temps compte de la vitesse de rotation, et ils en ont tiré des conclusions.

2. COLLE

Généralités. — Suivant la matière première employée pour préparer la colle, on distingue deux sortes de produits : la *colle de peau* et la *colle d'os*. Bien que le produit, la gélatine, qu'il s'agit de préparer aussi pur que possible avec les deux matières premières, soit le même, que par suite la colle que l'on extrait des deux matières devrait aussi être chimiquement la même, les impuretés qui font que le produit n'est pas de la gélatine, mais de la colle, sont cependant différentes, suivant que l'on emploie l'une ou l'autre matière.

L'essai de la *matière première*, qu'il s'agisse des os ou de la peau, consiste à déterminer la quantité des impuretés qui y adhèrent mécaniquement. Pendant la *fabrication*, qui dans sa première phase consiste essentiellement en lavages répétés de la colle-matière, on détermine jusqu'à quel point on est parvenu à éliminer les impuretés et les produits chimiques qui ont été employés pour la préparation préliminaire de la colle-matière.

Enfin, on essaye le produit au point de vue de sa teneur en eau, des impuretés qu'il peut contenir et surtout de sa force adhésive.

Matière première. — On emploie comme matière première de la fabrication de la colle des peaux de différentes sortes (peaux de lapins, de lièvres, de chats, de chiens, surons, etc.) qui, ordinairement, ne sont pas tannées; les déchets des tanneries, les tendons, ainsi que le cuir mégi (tanné à l'alun), ou les os.

I. Matières premières de la fabrication de la colle de peau. — Les déchets des tanneries sont vendus le plus souvent à l'état sec. L'essai comprend : 1° la détermination de la nature de la marchandise : peaux de veau, de bœuf, de mouton ou de cheval; cet essai ne peut être qu'empirique, et le fabricant doit avoir une expérience suffisante pour reconnaître la provenance des déchets qui lui sont offerts; 2° la détermination de la *quantité des impuretés adhérentes à la colle-matière, y compris l'eau*. La teneur en cuir pur sert de base pour la détermination de la valeur de la marchandise; on admet, suivant qu'il s'agit de cuir de veau, de bœuf, de mouton ou de cheval, que 100 kilogr. de matière pure et sèche fournissent 40 à 50 kilogr. de colle sèche. Toutefois le prix de la matière première ne dépend pas seulement de sa pureté et du rendement qu'elle peut fournir, il faut aussi tenir compte de son origine, parce que la peau des veaux et des jeunes moutons donne une colle plus claire et d'un prix plus élevé que celle des animaux adultes de même espèce, tandis que la peau de cheval, qui renferme une matière colorante brune particulière, difficile à éliminer, communique à la colle une coloration tout à fait foncée.

Détermination des impuretés et de la teneur en eau. — Dans ce but, on prend dans plusieurs balles du lot à essayer un échantillon moyen aussi exact que possible, on le pèse, on le ramollit dans l'eau, souvent aussi on le lave dans de l'acide chlorhydrique très étendu, afin d'éliminer les dernières traces de chaux (naturellement l'acide doit ensuite être éliminé par des lavages), on l'étend sur un filet, et on le dessèche à une température ne dépassant pas 20° aussi rapidement que possible, c'est-à-dire au milieu d'un courant d'air énergique, puis on pèse de nouveau. (La majeure partie des impuretés est constituée par de la chaux, parce

que les tanneurs ont l'habitude, avant de les dessécher, d'imprégner leurs déchets avec un lait de chaux, afin de les empêcher de se putréfier.)

On essaye les autres colles-matières, au point de vue de leur pureté, de la même manière que les déchets des tanneries ; il est aussi essentiel de déterminer quelle est l'espèce animale dont elles proviennent.

II. Os. — Les os sont employés soit à l'état frais, soit à l'état sec. Pour déterminer les impuretés qui y adhèrent, on en lave une certaine quantité pesée, que l'on pèse de nouveau après dessiccation.

Fabrication. — **I. Colle de peau.** — La préparation préliminaire que l'on fait subir à la colle-matière, avant de la soumettre à la coction, consiste à la traiter à plusieurs reprises par un lait de chaux étendu (*chaulage*). Le chaulage a pour but de gonfler les morceaux de peau, de détruire les particules de chair adhérentes et de saponifier la graisse. Au chaulage succède le lavage de la colle-matière. L'aspect aussi bien que la force adhésive de la colle que l'on obtiendra seront d'autant meilleurs que le lavage aura été fait avec plus de soin ; c'est pourquoi le fabricant doit surveiller cette opération avec la plus grande attention. L'essai consiste à déterminer, à l'aide de papier de tournesol, l'alcalinité des eaux qui s'écoulent des machines à laver. Afin d'éliminer les dernières traces de chaux, on introduit la colle-matière lavée dans de l'acide sulfurique ou chlorhydrique très étendu (1/2 pour 100), on lave de nouveau à l'eau et on essaye l'eau de lavage au point de vue de son acidité.

Pendant la *coction* des colles-matières, que ce soit en chaudières ouvertes ou en vases clos, on ne fait point d'essais chimiques. On suit les progrès de la formation de la colle en remplissant de petits vases avec la solution contenue dans la chaudière et les refroidissant aussi rapidement que possible (en les plongeant dans de l'eau froide). Suivant la consistance de la gelée ainsi obtenue, on laisse encore cuire la solution de colle, afin qu'elle se concentre encore plus, ou bien on la retire de la chaudière afin de la laisser refroidir.

II. Colle d'os. — On distingue deux procédés de fabrication de la colle d'os : le procédé par les acides et le procédé à la vapeur. Dans les deux méthodes les os doivent être préalablement dégraissés par ébullition avec de l'eau, mais cette opération ne donne lieu à aucune remarque au point de vue analytique.

Procédé par les acides. — Lorsque les os ont été cassés en morceaux de grosseur convenable et dégraissés, ils sont traités par l'acide chlorhydrique dans des cuves disposées les unes au-dessus des autres, de façon à pouvoir faire passer successivement le liquide des vases supérieurs dans les inférieurs. Ce traitement a pour but de décomposer le phosphate de calcium qui se trouve dans les os avec la substance collagène et de le transformer en deux corps solubles : chlorure et superphosphate de calcium. Pour contrôler la fabrication, le chimiste doit déterminer si le phosphate de calcium est complètement dissous. A cet effet, on prend dans la dernière cuve un fragment d'os, on le fait digérer dans l'acide chlorhydrique étendu, après l'avoir lavé avec soin, on filtre le liquide et on le neutralise avec de l'eau de chaux limpide. En présence d'acide phosphorique en proportion un peu grande, il se produit immédiatement un précipité de phosphate de calcium. Si l'on veut procéder plus exactement, ce qui est rarement nécessaire pendant la fabrication, il faut laver soigneusement avec de l'eau et dessécher le fragment

d'os pris comme échantillon dans la dernière cuve, le broyer aussi finement que possible, puis en faire digérer dans l'acide sulfurique étendu une quantité exactement pesée; on filtre ensuite la solution obtenue, on lave le filtre et dans le liquide filtré on précipite et on dose l'acide phosphorique sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien. Le résultat de l'analyse fera connaître combien il faudra encore ajouter d'acide chlorhydrique aux os pour l'élimination complète du phosphate de calcium; toutefois, il ne faut pas oublier que, pour atteindre le but, l'acide chlorhydrique doit se trouver en excès.

Après le traitement par l'acide chlorhydrique, les os sont lavés avec soin; pendant ce lavage on essaye de temps en temps avec le tournesol l'eau qui s'écoule pour savoir si elle est encore acide; les os lavés sont ensuite chauffés en vase clos au moyen de la vapeur. On essaye la solution de colle ainsi produite, parce qu'elle est trop faible pour être immédiatement mise en œuvre et qu'elle doit d'abord être évaporée soit dans le vide, soit à l'air libre.

Procédé à la vapeur. — Le traitement des os par la vapeur en vue de faire entrer la colle en solution, procédé dans lequel le phosphate de calcium reste sous forme solide avec les autres substances non collagènes et est ensuite réduit en poudre, ne donne lieu à aucun essai chimique.

Produit. — **I. Colle en tablettes.** — On la prépare avec la solution de colle prise en gelée, que dans ce but on coupe en tablettes et que l'on fait sécher sur des filets à l'air libre ou dans des étuves appropriées. Comme la colle est assez fortement hygroscopique, il est convenable de commencer par déterminer sa teneur en eau.

Détermination de la teneur en eau. — On dessèche comme à l'ordinaire à 100° des morceaux pesés de la colle à essayer, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de diminution de poids. La perte de poids fait connaître la teneur en eau. Nous devons toutefois faire remarquer que la colle séchée à l'air contient environ 5 à 6 pour 100 d'eau et qu'une teneur en eau dépassant ce chiffre devra seule attirer l'attention.

Essai chimique de la colle. — On a recommandé pour la détermination de la teneur en glutine de la colle de précipiter par le tannin la solution d'une quantité pesée de colle ou de la titrer avec une solution de tannin de richesse connue¹; mais les recherches de *Weidenbusch* ont montré que le résultat obtenu est inexact, parce que le tannin et la glutine se combinent en différentes proportions. En outre, *Heizerling* s'est assuré, par les expériences qu'il a faites, que lorsqu'on traite par le tannin des solutions de colle brune, par conséquent de glutine impure, on précipite non seulement la glutine, mais encore la matière colorante.

La méthode proposée par *Noffal*², laquelle consiste à doser la glutine de la colle par combustion de celle-ci avec de la chaux sodée et détermination de l'ammoniaque formée, ne peut pas non plus être admise, parce qu'elle repose sur cette hypothèse non vérifiée qu'outre la glutine la colle ne renferme pas d'autres combinaisons azotées.

Essai mécanique de la colle. — *Schattenmann*³ a proposé de placer dans l'eau à environ 15° des fragments de colle pesés, de les y laisser tous pendant le même

¹ Grøger, *Dingler's Journ.*, t. CXXVI, p. 124.

² *Wagner's Jahresbericht*, 1867, p. 672.

³ *Dingler's Journal*, t. XCXVI, p. 415.

temps et ensuite de déterminer quelle quantité d'eau ils ont absorbée en se gonflant ; plus la colle a absorbé d'eau, meilleure elle doit être. Mais ce procédé n'est pas du tout convenable. Comme l'indique, par exemple, *Schattenmann* lui-même, une colle de peau essayée par lui, et qu'il désigne comme très bonne, n'a absorbé en 24 heures que 3 fois 1/2 son propre poids d'eau, tandis que dans le même temps une autre colle, désignée comme moins bonne, a absorbé six fois son poids d'eau.

Lipowitz a recommandé la méthode suivante : On dissout 5 parties de la colle à essayer dans autant d'eau bouillante qu'il en faut pour que le poids de la solution

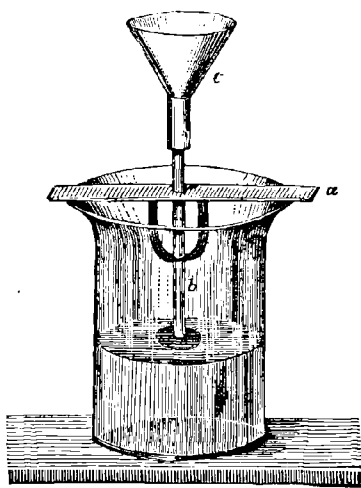


Fig. 259. Appareil de Lipowitz pour l'essai de la colle.

soit égal à 50 parties ; on verse le liquide dans un gobelet de verre (fig. 259) et on l'abandonne pendant 12 heures à la température de 18°, afin qu'il se prenne en gelée. On pose alors sur les bords du vase la lame de fer-blanc *a*, dont le milieu est traversé par le fil de fer *b*, à l'extrémité inférieure duquel est soudée, le côté convexe tourné en bas, une petite lame de fer-blanc ayant la forme d'une capsule. Le fil avec la capsule pèse 5 gr. et se meut librement dans le trou de la lame *a*. L'entonnoir *c* pèse également 5 gr. ; on peut y mettre jusqu'à 50 gr. de petit plomb. Plus la gelée que forme la colle a de consistance, plus l'instrument doit être chargé pour s'y enfoncer, et meilleure est la colle. Le procédé repose sur cette hypothèse que la qualité de la colle est équivalente à son aptitude à se prendre en gelée, mais cela

est inexact, car la colle liquide, qui ne se gélatinise pas, offre une force adhésive remarquable.

*Weindenbusch*¹ imprègne des baguettes de gypse avec une solution de la colle à essayer et, après les avoir placées horizontalement, en les soutenant en deux points, il les charge graduellement jusqu'à ce qu'elles se rompent ; on tire des conclusions sur la qualité de la colle essayée d'après le poids qui est nécessaire pour produire la rupture.

Tous ces procédés, qui la plupart exigent des appareils compliqués, n'ont pas pu s'introduire dans la pratique. La méthode qui consiste à *déterminer directement la force adhésive* de la colle, du moins de celle qui est destinée à coller, est certainement la plus convenable. Une pareille méthode est employée dans les ateliers de l'artillerie royale de Spandau : on mélange 3 parties de colle (dans tous les cas il ne faut pas en prendre moins de 250 gr.) avec 6 parties d'eau et on fait bouillir au bain-marie jusqu'à ce que le mélange ait perdu les 4/9 de son poids primitif². On prend ensuite un morceau de bois de 420 mm. de longueur et de

¹ *Dingler's Journ.* t. CLII, p. 204.

² On prescrit d'évaporer plus des deux tiers de l'eau employée, afin de s'assurer si la colle

40 mm. de côté, on le coupe dans le milieu de façon à avoir deux morceaux longs de 210 mm., puis avec la colle préparée comme il vient d'être dit, on réunit les surfaces produites par la section et, après un séjour de 72 heures dans un appartement sec et à une température de 18 à 20°, on détermine la rupture du joint ainsi produit, en procédant de la manière suivante : Dans l'une des moitiés du morceau de bois on pratique un trou au milieu de la largeur, à 180 mm. du joint; dans ce trou on fait passer un boulon muni à sa partie inférieure d'un crochet, auquel on suspend un plateau de balance. A l'aide d'une presse, on fixe ensuite le morceau de bois par son autre extrémité sur une table de façon que le joint se trouve à 1 cm., en dehors du bord de la table, puis on commence à charger en mettant dans le plateau 25 kilogr., et de minute en minute on augmente la charge de 5 kilogr., jusqu'à ce que la rupture se produise.

On fait deux expériences semblables, l'une avec du bois dur, l'autre avec du bois mou; avec une bonne colle on doit pouvoir charger le plateau avec 70 kgr. au moins sans déterminer la rupture.

Recherche des impuretés. — Les substances étrangères que l'on rencontre ordinairement sont la chaux pour la colle de peau, et l'acide chlorhydrique pour la colle d'os; fréquemment on ajoute aussi aux deux sortes de colle des sels de plomb ou de zinc, afin de leur communiquer un plus joli aspect. En général, ces dernières matières constituent une si faible portion de la colle, que l'on peut ordinairement se dispenser d'en déterminer la quantité. Seule la colle russe, opaque comme l'ivoire, peut contenir jusqu'à 20 pour 100 de blanc de plomb; dans ce cas, on précipite le plomb sous forme de sulfure au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré, que l'on fait passer dans la solution d'une partie pesée de la colle à essayer, et après filtration et lavage, on détermine le poids du précipité.

Ordinairement, on peut ne pas s'occuper de la chaux renfermée dans la colle de peau, parce qu'elle ne nuit pas à l'emploi de la colle; mais il en est autrement pour l'acide chlorhydrique renfermé dans la colle d'os. En présence de cet acide, lorsque la colle est employée dans la fabrication du papier marbré et notamment des baguettes dorées, dont la dorure est appliquée sur un fond composé d'un mélange de craie léviguée et de colle, si celui-ci renferme de l'acide chlorhydrique, l'action de ce dernier ne se fait sentir qu'au bout de quelque temps après l'application du fond; il se forme par suite de la mise en liberté d'acide carbonique des soufflures dans la masse et la dorure ne réussit pas bien. On se contente de rechercher simplement la présence de l'acide chlorhydrique, en plongeant dans la colle un morceau de papier de tournesol.

II. Colle en gelée. — On détermine sa teneur en eau; à cet effet, on en pèse une certaine quantité que l'on dessèche au bain-marie en agitant continuellement, jusqu'à ce qu'on ne remarque plus de diminution de poids; la différence trouvée représente l'eau. En outre, on essaye aussi la gelée, de la même manière que la colle en tablettes, au point de vue de sa force adhésive et de sa pureté.

soumise à l'essai conserve encore la force adhésive exigée, même lorsqu'elle a été chauffée pendant six heures au bain-marie, comme cela arrive fréquemment dans les ateliers de l'artillerie royale.

CHAPITRE XIX

SELS MÉTALLIQUES

1. SELS DE FER.

Sulfate de protoxyde de fer (*vitriol vert, couperose verte*). — On se borne généralement à la recherche qualitative des métaux étrangers, principalement du cuivre, du zinc et du manganèse. On reconnaît le *cuivre* à la coloration bleue que prend la solution oxydée par l'acide azotique et sursaturée par l'hydroxyde d'ammonium. Pour rechercher le *zinc* et le *manganèse*, on précipite le fer par le carbonate et l'acétate de sodium dans la solution oxydée à l'aide de l'acide azotique (s'il y a du cuivre, ce métal doit d'abord être éliminé par l'hydrogène sulfuré). (Voyez pour plus de détails, Chap. VII, *Métaux*, p. 188). On sursature la première partie du liquide filtré par l'hydroxyde de potassium et l'on fait passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré; un précipité blanc indique la présence du zinc. A une autre partie on ajoute de l'eau de brome et l'on chauffe à 40 ou 50°; un précipité brun est dû à la présence de manganèse. Si l'on ne veut déterminer que la *teneur en fer*, on procède à un dosage volumétrique, à l'aide du caméléon, en suivant les indications qui ont été données, page 180.

2. SELS D'ALUMINIUM.

Alun (*sulfates d'aluminium et de potassium et d'aluminium et d'ammonium*).

Matière première. — Les principales matières employées pour la fabrication de l'alun sont : 1° le schiste alumineux et la terre alumineuse; 2° les sels de potassium ou d'ammonium.

Schiste alumineux et terre alumineuse. — La valeur de ces matières dépend de la teneur en *pyrite de fer* ou en acide sulfurique (produit par efflorescence de la *pyrite*) et en *alumine*. Pour essayer le minerai d'alun, on détermine dans une portion, au moyen du chlorure de baryum, la quantité d'acide sulfurique qui peut être enlevée par l'eau, tandis que dans une autre portion on dose le soufre total d'après l'un des procédés qui ont été décrits, p. 395 et suivantes, à propos des pyrites. Avec la différence des deux résultats obtenus, on calcule la teneur en pyrite (FeS^2).

Dans les *minerais effleuris ou grillés*, on détermine quelquefois la proportion des substances solubles dans l'eau. A cet effet, on en fait bouillir plusieurs fois avec de l'eau une partie pesée, on évapore la solution à un petit volume, on fait passer le fer à l'état de peroxyde par ébullition avec de l'acide azotique et ensuite on sépare le peroxyde de fer, l'alumine, la chaux et la magnésie, d'après les méthodes qui ont été indiquées page 188 et suivantes.

Sels de potassium et d'ammonium. — Le choix du précipitant dépend du prix de ce dernier, mais surtout de la nature de la lessive concentrée, qui peut contenir de l'acide sulfurique libre ou seulement du sulfate d'aluminium ou avec celui-ci plus ou moins de sulfates étrangers, par exemple du sulfate de protoxyde ou de peroxyde de fer. On emploie : *a.* Le sulfate de potassium et (rarement) le sulfate d'ammonium. Pour essayer la pureté de ces sels, on y dose l'acide sulfurique ou l'ammoniaque (voy. p. 442); *b.* Le chlorure de potassium. On se sert le plus fréquemment du chlorure de potassium du sel de déblai de Stassfurt, qui renferme entre 80 et 95 pour 100 KCl et dont on détermine la teneur à l'aide de la méthode par le chlorure de platine, d'après la page 451. Cependant, dans la plupart des cas, on se contente de déterminer la valeur de ces matières au point de vue de la formation de l'alun (voy. Fabrication).

Fabrication. — Pendant l'effleurissement et le grillage des minerais d'alun, on ne procède à aucun contrôle chimique. Mais on essaye les différentes lessives.

Lessive brute. — Le degré de concentration (la force ou le poids spécifique), qui avec cette lessive oscille généralement entre 20 et 25° B., est ordinairement déterminé au moyen de l'aréomètre *Baumé*. Aux degrés indiqués par cet instrument correspondent des poids spécifiques déterminés; voyez la table de la page 674.

L'*aréomètre de Twaddle*, usité en Angleterre, qui comprend les poids spécifiques de 1000 à 2000 (le poids spécifique de l'eau à 16°,2 étant 1000), offre sur celui de *Baumé* cet avantage, qu'il suffit à chaque degré *Twaddle* d'ajouter 5 unités pour obtenir le poids spécifique; c'est ce que montre la table suivante :

DEGRÉS <i>Twaddle</i>	POIDS SPÉCIFIQUES	DEGRÉS <i>Twaddle</i>	POIDS SPÉCIFIQUES	DEGRÉS <i>Twaddle</i>	POIDS SPÉCIFIQUES
0	1000	70	1350	140	1700
10	1050	80	1400	150	1750
20	1100	90	1450	160	1800
30	1150	100	1500	170	1850
40	1200	110	1550	180	1900
50	1250	120	1600	190	1950
60	1300	130	1650	200	2000

L'analyse quantitative de la lessive brute qui, outre le sulfate d'aluminium, renferme des sulfates de protoxyde et de peroxyde de fer, de magnésium, des sulfates alcalins, ainsi que de petites quantités de chlorures et de gypse, n'est

pas ordinairement effectuée par le fabricant, parce qu'elle est trop compliquée ; si cependant une pareille analyse devenait nécessaire, il faudrait procéder comme il est indiqué plus loin. Une simple *détermination de la teneur en aluminium* peut être effectuée de la manière suivante : Au précipité d'hydroxyde de fer et d'hydroxyde d'aluminium, obtenu à l'ébullition par l'hydroxyde d'ammonium, on enlève l'hydroxyde d'aluminium sous forme d'aluminate de potassium soluble, en le faisant bouillir à plusieurs reprises avec de l'hydroxyde de potassium pur. On sursature ensuite par l'acide chlorhydrique la solution obtenue, on reprécipite l'alumine par le chlorure ou le carbonate d'ammonium, on la lave avec soin à l'eau bouillante, on dessèche et on pèse.

Lessive concentrée. — On suit l'évaporation de la lessive brute à 33 ou 40° B. à l'aide de l'aréomètre de *Baumé*. Afin d'être renseigné sur la quantité du sel de potassium à ajouter, on détermine la teneur en aluminium de la manière suivante :

Dans une quantité de lessive concentrée, pesée ou mesurée dans une éprouvette graduée, on verse par petites portions une solution saturée bouillante de sulfate de potassium, tant qu'il se forme un précipité d'alun. Après chaque addition, on agite et l'on observe si le précipité augmente encore ; s'il n'en est plus ainsi, l'expérience est terminée. Le volume ou le poids de l'alun séparé par filtration et desséché avec soin entre des feuilles de papier buvard fournit des indications relativement à la teneur de la lessive concentrée en sulfate d'aluminium. Afin d'empêcher que, dans cette expérience, le sulfate de potassium difficilement soluble se précipite également à l'état cristallin, il vaut mieux se servir d'une solution de sulfate d'ammonium de richesse connue et calculer d'après la quantité employée celle du sulfate ou du chlorure de potassium.

(Il est évident que cette méthode peut être appliquée à l'essai de la valeur des sels potassiques ou ammoniacaux, au point de vue de la formation de l'alun. Dans ce but, on ajoute à une solution bouillante d'une quantité pesée de ces sels un grand excès de lessive concentrée (pour 100 gr. de sel potassique 1800 gr. de lessive à 1,25 de densité). On laisse refroidir en agitant continuellement, on sépare l'eau mère de l'alun précipité, on dessèche ce dernier entre des feuilles de papier à filtrer et on le pèse. Avec le poids d'alun trouvé, on calcule la quantité du sel potassique, qui doit être ajoutée à un volume déterminé de lessive alumineuse, pour obtenir 100 parties d'alun.)

Bien que ces essais, qui sont effectués de diverses manières, dans les différentes fabriques, ne donnent que des résultats approximatifs, ils sont cependant tout à fait suffisants pour le contrôle des opérations, d'autant plus que les différences qui peuvent se produire entre les résultats de la fabrication et ceux des essais sont en partie annulées, parce que les eaux-mères, qui renferment du sulfate d'aluminium ou du sulfate de potassium ou d'ammonium en excès et qui sont rassemblées dans des réservoirs, fournissent encore un dépôt d'alun après une nouvelle évaporation.

On peut effectuer une *analyse quantitative complète de la lessive alumineuse* en dosant, dans une portion l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, dans une autre portion le chlore par précipitation au moyen de l'azotate d'argent et dans une troisième portion l'aluminium, le fer, le calcium, le magnésium et les

alcalis d'après les méthodes qui ont été décrites dans le Chap. VII, p. 188 et suivantes.

Eau-mère. — L'eau-mère de la première cristallisation ainsi que celle de la seconde, sont, après l'évaporation, également essayées pour sulfate d'aluminium, d'après les méthodes décrites plus haut. Lorsque les dernières eaux-mères ne renferment plus que 1 à 2 pour 100 de sulfate d'aluminium, on ne les traite plus pour alun. Mais, si elles contiennent une proportion suffisante de sulfate de protoxyde ou de peroxyde de fer, que l'on détermine par titrage à l'aide du caméléon (voy. p. 180), on les traite pour sulfate de protoxyde de fer (pour l'essai de ce dernier voyez page 1000).

Alun raffiné et résidus. — L'extraction de l'alun raffiné par recristallisation de l'alun brut n'exige aucun essai chimique particulier; on n'essaye pas non plus les résidus de la lixiviation et les boues des chaudières à concentration, qui sont traités pour peroxyde de fer (rouge anglais, rouge brun, colcothar, etc.). La détermination de la teneur totale en fer de ces résidus peut être effectuée facilement à l'aide du caméléon, après dissolution et réduction en sulfate de protoxyde de fer.

Produit. — *Alun.* — *Essai qualitatif.* — Comme on a dans la forme cristalline et l'aspect du produit une garantie suffisante pour sa pureté, l'essai chimique de l'alun est borné dans la plupart des cas à une recherche qualitative du fer et de l'acide sulfurique libre.

Acide sulfurique. — On se sert pour la recherche de l'acide sulfurique de teinture de bois de Campêche, qui devient jaune pâle en présence de l'acide libre, et rouge violet foncé au contact de sels neutres (alun, sulfate d'aluminium).

Fer. — Comme lorsque l'alun renferme seulement 1/1000 de peroxyde de fer, il ne peut pas être employé pour les couleurs fines, notamment sur soie et sur coton, sa valeur commerciale dépend surtout de sa teneur en fer, et c'est pour cela qu'il faut toujours effectuer un essai avec le sulfocyanure de potassium ou le ferrocyanure de potassium.

Analyse quantitative. — Dans une portion, on dose l'acide sulfurique par le chlorure de baryum; dans une autre portion, on sépare l'hydroxyde d'aluminium avec des traces d'hydroxyde de fer par précipitation à l'ébullition avec un excès d'hydroxyde d'ammonium, on évapore le liquide filtré à sec et on pèse le résidu de sulfate de potassium après calcination et expulsion du sulfate d'ammonium. On dissout dans l'acide chlorhydrique concentré les oxydes de fer et d'aluminium pesés ensemble, on précipite de nouveau par l'hydroxyde d'ammonium et l'on filtre; on dissout ensuite les hydroxydes dans l'acide sulfurique, on réduit par le zinc le sulfate de peroxyde de fer en sulfate de protoxyde et on titre avec le caméléon. Si l'on retranche la quantité du peroxyde de fer ainsi trouvée du poids total des deux oxydes, il reste le poids de l'hydroxyde d'aluminium.

On détermine la teneur en eau de l'alun par différence ou bien en décomposant une certaine quantité de sel pulvérisé dans un grand creuset en porcelaine, avec une quantité pesée d'oxyde de plomb calciné, chauffant au rouge intense pendant quelque temps et calculant l'eau avec la perte de poids du creuset de

nouveau pesé. L'addition de l'oxyde de plomb a pour but de retenir l'acide sulfurique, que l'alun perd lorsqu'on le chauffe.

Pour l'alun d'ammoniaque, on se contente généralement de doser l'aluminium; l'ammoniaque peut être déterminée d'après la page 441.

Sulfate d'aluminium (alun concentré); voyez aussi Alun, p. 1003. — On y recherche le fer à l'aide du sulfhydrate d'ammonium ou du sulfocyanure de potassium; on dose l'alumine et l'acide sulfurique libre. Le procédé le plus sûr pour doser ce dernier, consiste à déterminer simultanément par la méthode pondérale l'acide sulfurique et l'alumine, ainsi que les autres bases qui peuvent être présentes, le sodium notamment. On fait le calcul de l'analyse en combinant toutes les bases à l'acide sulfurique, et s'il reste un excès de ce dernier il ne peut provenir que d'acide sulfurique libre.

La plupart des méthodes proposées pour la recherche de l'acide sulfurique libre (par exemple, décoloration du papier d'outremer, séparation de soufre des dissolutions d'hyposulfite de sodium) sont plus ou moins incertaines.

3. SELS DE CUIVRE.

Sulfate de cuivre. — Il renferme fréquemment du fer et du zinc, quelquefois aussi du nickel. Pour en faire l'essai, on détermine dans une partie la *teneur en eau* par la perte de poids, que le sel séché à l'air éprouve lorsqu'on le chauffe pendant longtemps avec précaution; après dissolution du résidu dans l'eau, on précipite à l'ébullition l'*acide sulfurique* par le chlorure de baryum. De la solution d'une autre partie du sel on précipite le *cuivre* par l'hydrogène sulfuré et dans le liquide séparé par filtration du sulfure de cuivre on sépare le *fer* (après expulsion de l'hydrogène sulfuré et chauffage avec un peu de chlorate de potassium) d'avec le *zinc* et le *nickel* au moyen du carbonate et de l'acétate de sodium. Les deux derniers métaux sont précipités ensemble de la solution bouillante par le carbonate de sodium et pesés sous forme d'oxydes après calcination du précipité. Si le nickel est en très petite quantité, on se borne à en constater la présence; mais si la proportion est grande, on dissout les oxydes calcinés dans l'acide chlorhydrique et on sépare le zinc et le nickel d'après la page 358. Si le zinc et le nickel sont absents, on précipite immédiatement le fer, après oxydation, par l'hydroxyde d'ammonium.

Dans les *fabriques de sulfate de cuivre de Freiberg* (c'est sous cette forme qu'on livre au commerce tout le cuivre qu'on y extrait), on détermine de temps en temps la *teneur en fer*. De la solution de 20 gr. environ de sulfate de cuivre, on précipite le cuivre par électrolyse (p. 262), et l'on sépare le fer à l'état d'hydroxyde par la méthode ordinaire, puis on le pèse sous forme de peroxyde. Dans la plupart des cas on se contente d'un essai qualitatif pour fer et alumine, et ainsi pour arsenic, si le sulfate de cuivre ne donne pas avec l'eau une solution limpide. Pour la recherche des deux premiers corps, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré et on essaye le liquide filtré avec l'hydroxyde d'ammonium. On recherche l'*arsenic* à l'aide de l'appareil de *Marsh*, dans la solution acidifiée par l'acide chlorhydrique.

4. SELS DE PLOMB.

Acétate neutre de plomb. — L'acétate neutre de plomb pur se dissout dans l'eau en donnant un liquide clair ; les cristaux qui ont été exposés à l'air pendant longtemps donnent une solution un peu trouble, mais qui s'éclaircit immédiatement, si l'on ajoute quelques gouttes d'acide acétique. Si de la dissolution on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré, le liquide filtré ne doit pas laisser de résidu après évaporation. Indépendamment de l'acétate neutre de plomb blanc et pur, on rencontre souvent dans le commerce des sortes jaunes ou brunes, dont la couleur provient de l'acide acétique employé pour leur préparation.

*Frésenius*¹ a indiqué pour l'essai de l'acétate de plomb neutre la méthode suivante : Dans un ballon jaugé de 250 C. C., on dissout dans l'eau environ 5 gr. du sel, avec une burette on verse de l'acide sulfurique titré en quantité un peu plus grande que celle qui est nécessaire pour la précipitation du plomb. Maintenant on remplit avec de l'eau le ballon jaugé jusqu'à la marque et à l'aide d'une pipette on ajoute encore un volume d'eau correspondant à celui du sulfate de plomb précipité ; on calcule le volume de ce dernier d'après la teneur en plomb de l'acétate neutre et la densité du sulfate de plomb, ce que l'on peut faire à peu près exactement, parce que ce volume est faible et peu variable. On a maintenant dans un volume de liquide exactement connu l'acide acétique et une petite quantité d'acide sulfurique. Lorsque le sulfate de plomb s'est déposé, ce qui a lieu très rapidement, on prélève, à l'aide d'une pipette, un volume mesuré du liquide clair et on y dose la petite quantité d'acide sulfurique qu'il renferme au moyen du chlorure de baryum ; si l'on retranche la quantité trouvée (calculée pour le volume total du liquide) de la quantité d'acide sulfurique employée, on obtient la proportion d'acide sulfurique qui a été nécessaire pour la précipitation du plomb et par suite la *teneur en plomb*. Dans une autre portion du liquide, également prélevée à l'aide d'une pipette, on détermine par titrage, à l'aide d'une solution de soude, la proportion totale de l'acide acétique et de l'acide sulfurique, et l'on obtient, en retranchant la quantité d'hydroxyde de sodium qui est nécessaire pour la neutralisation de l'acide sulfurique, la *teneur en acide acétique*.

5. SELS D'ARGENT.

Azotate d'argent (*Pierre infernale*). — Le sel pur (conservé à l'abri de la lumière) doit avoir une couleur blanc pur et il doit donner avec l'eau une solution tout à fait incolore. La recherche des impuretés est effectuée comme il a été dit à propos de l'argent (voy. Chap. VII, p. 511). On reconnaît la présence de l'azotate de potassium ou de sodium, en trempant dans la solution une bande de papier à filtrer, desséchant celle-ci et la brûlant ; si l'un ou l'autre des sels précédents est présent, la cendre, arrosée avec un peu d'eau, offre une réaction alcaline. Pour déterminer la *teneur en argent*, on précipite la solution par l'acide chlorhydrique et on pèse le chlorure d'argent séparé par filtration et bien lavé.

¹ Zeitschrift für anal. Chem., t. XIII, p. 50.

6. SELS D'OR.

Chlorure d'or, chlorures d'or et de sodium et d'or et d'ammonium. — Pour déterminer la *teneur en or* du chlorure d'or et du sel double d'ammonium, lorsqu'ils ne contiennent pas d'autres métaux, on chauffe ces sels pendant longtemps avec précaution dans un creuset *en porcelaine* taré, d'abord faiblement jusqu'à expulsion de l'eau ou du chlorure d'ammonium et ensuite plus fortement; il reste de l'or pur, que l'on pèse. On calcine le chlorure d'or et de sodium avec un peu d'acide oxalique, et il reste de l'or métallique et du chlorure de sodium; on élimine ce dernier par des lavages à l'eau, on calcine l'or qui reste après dessiccation et on le pèse. S'il y a d'autres métaux, on dissout dans l'eau une quantité pesée du sel, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique et on précipite l'or par une solution de sulfate de protoxyde de fer, de protochlorure de fer ou d'acide oxalique. On peut doser les autres métaux dans le liquide filtré.

Solutions aurifères. — On évapore à siccité une quantité mesurée ou pesée du liquide, on calcine la masse sèche avec du carbonate de sodium ou de potassium, on lave l'or réduit avec de l'eau bouillante, on le dissout dans l'eau régale et on le précipite de cette dissolution par le sulfate de protoxyde de fer, après avoir éliminé l'acide azotique par évaporation avec de l'acide chlorhydrique (voy. p. 320 et suiv.).

7. SELS DE ZINC.

Sulfate de zinc. — Le sulfate de zinc du commerce contient fréquemment du sulfate de cuivre et du sulfate de fer; les impuretés qu'il peut renfermer sont peu importantes et ne présentent aucun inconvénient pour les usages techniques. La *teneur en eau* est déterminée par la perte de poids, qu'une quantité pesée du sel éprouve au rouge faible; on dose l'acide sulfurique, en précipitant une solution bouillante par le chlorure de baryum et pesant le sulfate de baryum obtenu. On dissout une autre partie dans l'eau, on acidifie la solution avec un peu d'acide chlorhydrique et l'on précipite d'abord le cuivre par l'hydrogène sulfuré (voy. p. 279 et 358). On évapore ensuite le liquide filtré, afin d'expulser l'hydrogène sulfuré, puis on le chauffe à l'ébullition avec un peu d'acide azotique, afin de transformer le protochlorure de fer en perchlorure, après quoi on sépare et on dose le fer et le zinc (d'après la page 358).

Chlorure de zinc. — La dissolution ne doit pas contenir d'acide libre; pour constater, s'il en est ainsi, on se sert de papier coloré avec de l'outremer (et non avec du tournesol), qui se décolore en présence d'acide libre. On peut ne pas s'occuper de la présence de combinaisons de fer ou d'autres métaux, s'il n'y en a pas une trop grande proportion. On détermine le degré de concentration de la solution au moyen de l'aréomètre.

8. SELS DE CHROME.

Chromate de potassium. — *Matière première: fer chromé.* — Les éléments

les plus importants du fer chromé sont l'oxyde de chrome et le peroxyde de fer, tandis que l'acide silicique, l'alumine et la magnésie sont presque toujours des éléments secondaires. La valeur du fer chromé dépend de sa teneur en chrome, qui ne peut être déterminée que par la méthode pondérale. Par suite de la résistance que le minéral offre à tous les traitements par voie sèche et voie humide, nous ne possédons pas encore une bonne méthode de désagrégation, bien qu'il en ait été proposé un très grand nombre. Le procédé suivant donne les meilleurs résultats.

1^o *Méthode de Genthe.* — Une quantité pesée du minerai réduit en poudre fine et lévigué est fondue dans un grand creuset en platine, avec 12 parties de bisulfate de potassium (KHSO_4) à une température dépassant à peine le point de fusion du sel potassique et ensuite chauffée encore pendant 15 à 20 minutes environ, jusqu'à ce que la partie inférieure du creuset soit portée au rouge. Par la fusion avec le bisulfate de potassium, le fer chromé est désagrégé ; mais si l'on traitait maintenant la masse par l'eau, il resterait du sulfate de chrome et de potassium insoluble même dans les acides. C'est pourquoi on oxyde la masse désagrégée en la fondant de nouveau avec du carbonate de sodium et du salpêtre. On ajoute d'abord 6 parties de carbonate de potassium, on maintient pendant une heure environ au rouge faible, on ajoute ensuite une partie de salpêtre et on chauffe au rouge clair pendant 15 minutes. Après refroidissement, on traite la masse par l'eau ; il se dissout du chromate de potassium avec de petites quantités d'acide silicique et d'alumine, tandis que du peroxyde de fer, de l'oxyde salin de manganèse et de la magnésie restent non dissous. Les petites quantités de ferrate ou de manganate de potassium, qui peuvent être entrées en dissolution, sont décomposées par chauffage avec de l'alcool. Les oxydes insolubles sont séparés par filtration, lavés à l'eau bouillante, et, s'il s'agit d'une analyse complète du fer chromé, séparés et dosés d'après les méthodes analytiques ordinaires.

Dans la solution renfermant tout le chrome, on fait passer un courant d'acide carbonique, qui précipite presque complètement l'alumine ; on sépare celle-ci par le filtre et l'on évapore au bain-marie, presque à siccité complète, le liquide filtré préalablement mélangé avec du chlorure d'ammonium. Si maintenant on traite la masse sèche par l'eau, l'acide silicique reste, tandis que le chromate de potassium entre en dissolution. Si pendant l'évaporation de la solution, il se sépare un peu de chromate d'oxyde de chrome, on le dissout dans l'acide chlorhydrique et l'on ajoute la solution à celle du chromate de potassium. On réduit ensuite l'acide chromique en chlorure de chrome par chauffage avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, on ajoute de l'hydroxyde d'ammonium, on chauffe pendant longtemps (dans un vase en platine), jusqu'à ce que la liqueur, qui au commencement était rougeâtre, soit complètement décolorée, on filtre pour séparer l'hydroxyde de chrome, on lave à l'eau bouillante et on pèse l'oxyde de chrome, après l'avoir débarrassé de son eau, en le chauffant dans un creuset de platine d'abord doucement et ensuite au rouge intense. On favorise la séparation de l'hydroxyde de chrome par l'hydroxyde d'ammonium, en ajoutant à celui-ci une petite quantité d'hydrosulfure d'ammonium.

2^o *Méthode de A. Mitscherlich.* — Dans un tube fermé en verre de Bohême, on

chauffe pendant plusieurs heures, à environ 250°, le minerai réduit en poudre fine et lévigué avec un mélange de 3 parties d'acide sulfurique concentré et de une partie d'eau. Le fer chromé se dissout entièrement, sauf des traces de silice, en donnant une liqueur colorée en vert intense. Après refroidissement, on casse le tube et l'on fait tomber son contenu dans un gobelet de verre ; on sursature par l'hydroxyde de potassium et on fait passer à froid un courant de chlore (ou l'on ajoute du brome), qui transforme l'oxyde de chrome en acide chromique. On chauffe jusqu'à expulsion du chlore en excès, on filtre pour séparer les hydroxydes de fer et de manganèse qui se sont précipités avec de l'alumine, on lave ce précipité à l'eau bouillante et avec du carbonate ou du chlorure d'ammonium, on fait digérer pendant longtemps la solution, contenant le chrome sous forme d'acide chromique, afin de précipiter l'alumine. On fait bouillir pendant quelque temps encore le liquide filtré dans une capsule en platine, et il se sépare encore de petites quantités d'alumine ou de silice, qu'on isole par filtration. La solution du chromate de potassium est ensuite traitée comme plus haut.

Parmi les nombreux travaux relatifs à l'analyse du fer chromé, nous devons aussi faire connaître les suivants : *Souchay*, Zeitschrift für anal. Chemie, t. IV, p. 65 ; *Blogdet-Britton*, ibid., t. IX, p. 487 ; *R. Kayser*, ibid., t. XV, p. 187 ; *W. Dittmar*, ibid., t. XVIII, p. 126 ; *Clouet*, Comptes rendus, t. LXVII, p. 762 ; *Péligot*, ibid., t. LXVII, p. 871 ; *Christomanos*, Ber. der deutsch. chem. Ges., t. X, p. 343 ; *Kern*, ibid., t. X, p. 415 ; voyez aussi *C. Balling*, Manuel de l'art de l'essayeur, trad. par *L. Gautier*, p. 540 et suiv.

Produit : chromates de potassium. — On en dissout dans l'eau une quantité pesée, on réduit l'acide chromique en chlorure de chrome en chauffant avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, on précipite par l'hydroxyde d'ammonium, on filtre pour séparer l'hydroxyde de chrome, on le lave bien et, après dessiccation, on le transforme par calcination en oxyde de chrome. On évapore à siccité le liquide filtré, d'abord dans une capsule et ensuite dans un creuset en platine taré, et afin de chasser les sels ammoniacaux, on chauffe le résidu, le creuset étant couvert, jusqu'à ce que le fond de ce dernier soit porté au rouge faible. On pèse tel quel le résidu de chlorure de potassium. Si le chromate de potassium renferme de l'acide sulfurique (ce à quoi il faut faire surtout attention lorsqu'on a affaire à du chromate jaune, qui fréquemment est mélangé avec de grandes quantités de sulfate de potassium), le potassium doit être pesé sous forme de sulfate. Après l'expulsion des sels ammoniacaux, on humecte la masse avec de l'acide sulfurique dans le creuset de platine, on chauffe de façon à chasser l'acide sulfurique ajouté en excès et l'on calcine. Pour éliminer les dernières traces d'acide sulfurique, on introduit dans le creuset refroidi une petite quantité de carbonate d'ammonium et l'on chauffe de nouveau au rouge. On recommence plusieurs fois ce chauffage avec du carbonate d'ammonium, jusqu'à ce que l'on obtienne deux pesées concordantes.

Si l'on veut doser l'acide sulfurique, on dissout dans l'eau une autre quantité pesée du sel ; avec le chlorure de baryum, on précipite simultanément du sulfate et du chromate de baryum et ensuite on réduit par chauffage avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool. L'acide chromique étant ainsi transformé en oxyde de chrome, le chromate de baryum entre en dissolution ; il ne reste plus main-

tenant qu'à laver complètement le résidu du sulfate de baryum et à le peser. Il ne faut pas réduire l'acide chromique avant la précipitation par le chlorure de baryum, parce qu'il se formerait de l'acide éthylsulfurique, qui n'est pas précipité par le chlorure de baryum.

La teneur en chrome du chromate de potassium peut aussi être déterminée exactement et facilement par *voie volumétrique*, à l'aide des deux méthodes suivantes :

1. *Méthode par le caméléon*. — A la solution du sel acidifiée par l'acide sulfurique, on ajoute une quantité pesée et en excès de sulfate de fer et d'ammonium ou de fer pur; on dissout ce dernier au milieu d'un courant d'acide carbonique. Le protoxyde de fer est transformé en peroxyde par l'acide chromique, d'après l'équation : $2\text{CrO}^3 + 6\text{FeO} = \text{Cr}^2\text{O}^3 + 3\text{Fe}^2\text{O}^3$. On étend fortement la solution avec de l'eau bouillie et à l'aide du caméléon on dose le protoxyde de fer, qui n'a pas été oxydé par l'acide chromique, c'est-à-dire qui a été ajouté en excès.

2. *Méthode par l'iode*. — Dans un petit ballon, on chauffe pendant longtemps à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique concentré une quantité pesée du sel (0,1 à 0,2 gr.) et l'on dirige le chlore qui se dégage ($2\text{CrO}^3 + 12\text{HCl} = \text{Cr}^2\text{Cl}^6 + 6\text{H}^2\text{O} + 6\text{Cl}$) dans un récipient contenant une solution d'iodure de potassium (pour 0,1 gr. de substance environ 2 gr.). L'iode devenu libre, qui correspond à la quantité du chlore dégagé, est ensuite déterminé à l'aide d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium et par titrage de l'excès d'hyposulfite ajouté au moyen d'une solution d'iode de richesse connue. Pour dégager le chlore, on se sert de l'appareil employé pour l'essai du manganèse d'après la même méthode (voy. p. 487).

Chromates de plomb (jaune de chrome, rouge de chrome, orange de chrome, couleurs mixtes); voy. Chap. XX.

9. COMBINAISONS D'ÉTAIN.

Étain phosphoreux. — De la solution dans l'eau régale, on précipite d'abord l'étain sous forme de sulfure par l'hydrogène sulfuré et du liquide filtré, préalablement sursaturé par l'hydroxyde d'ammonium, on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien par la mixture de magnésie.

Protochlorure d'étain (sel d'étain). — Le protochlorure d'étain ne donne une solution aqueuse limpide que lorsqu'il vient d'être préparé; l'acide chlorhydrique éclaircit la solution trouble. Le protochlorure d'étain pur, traité par un excès de sulfure d'ammonium jaune (dans lequel on a dissous encore un peu de soufre), donne une solution parfaitement limpide; le plomb, le fer, le cuivre, le zinc (on mélange quelquefois du sulfate de zinc avec le protochlorure d'étain) restent sous forme de sulfures et peuvent être reconnus par les méthodes ordinaires.

Si pour déterminer la valeur du protochlorure d'étain on a à considérer seulement le protochlorure non oxydé qu'il renferme, la méthode la plus simple (en admettant l'absence du fer) est la méthode volumétrique (voy. p. 571). Si la teneur totale en étain doit être déterminée ou si le protochlorure d'étain renferme du fer, on précipite l'étain de la solution au moyen d'une lame de zinc, on le

redissout dans l'acide chlorhydrique (au milieu d'un courant d'hydrogène) et ensuite on le dose par la méthode volumétrique. Le dosage par la méthode pondérale ne présente pas plus de difficultés ; on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré, on transforme le sulfure d'étain précipité en bioxyde en l'oxydant par l'acide azotique, évaporant à siccité et chauffant au rouge le résidu.

Chlorure d'étain et d'ammonium. — On l'essaie comme le sel précédent. La détermination de la teneur en étain est surtout importante, parce que la teneur en chlorure d'ammonium est très variable. — Relativement à une autre méthode de détermination de la teneur en étain par précipitation de l'acide stannique à l'aide d'une solution concentrée de sulfate de sodium, voyez *Frésenius*, Analyse quantitative, 4^e édit. française, page 305.

Stannate de sodium. — L'essai est effectué de la même manière que précédemment. Pour séparer l'étain par le zinc ou l'hydrogène sulfuré, on acidifie la solution par l'acide chlorhydrique. Le stannate de sodium peut aussi contenir de l'arséniate et du tungstate de sodium. On recherche l'arsenic à l'aide de l'appareil de *Marsh*, le tungstène en sursaturant par l'acide chlorhydrique et introduisant dans la solution une lame de zinc (qui en présence de tungstène se colore en bleu).

CHAPITRE XX

MATIÈRES COLORANTES ET INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

I. DÉTERMINATION DE LA VALEUR DES MATIÈRES COLORANTES¹.

Généralités. — Les substances dont se servent le teinturier et l'imprimeur sur étoffes ne sont pas toujours des matières colorantes pures ; ce sont souvent, mais moins fréquemment depuis la découverte des couleurs d'aniline, des drogues brutes ou des extraits de celles-ci, et ces deux sortes de corps peuvent être constituées par des mélanges de substances d'espèces très différentes. Bien qu'en général la valeur d'une couleur brute ou préparée pour les usages de la teinture dépende de sa richesse en pigment pur, la notion de cette richesse ne constitue pas dans tous les cas une indication suffisante pour permettre de juger avec certitude la valeur de la matière ; en effet, à côté du pigment pur, la substance colorée renferme d'autres éléments qui sont employés en même temps que celui-là, et, que ces éléments s'y trouvent naturellement ou qu'ils y aient été ajoutés, leur présence peut être nuisible ou au contraire avoir une certaine utilité. Si les éléments étrangers que contient la drogue sont de nature à troubler l'effet qu'elle doit produire lorsqu'on la met en usage, et si en même temps elle est riche en pigment pur, elle peut n'avoir qu'un avantage tout à fait illusoire sur une autre drogue plus pauvre en matière colorante.

Il semblerait donc rationnel, pour se rendre compte de la valeur d'une matière colorante, de déterminer sa *richesse en pigment pur*, mais au point de vue de la pratique cette méthode n'a aucune espèce de valeur. Et, en effet, l'extraction, la purification et la détermination du poids du principe colorant constituant dans la plupart des cas une opération difficile et très longue ; c'est pour cela que l'on a substitué à cette manière de procéder des méthodes plus simples, mais qui ne sont pas non plus à l'abri de tout reproche. Dans ces méthodes on suit deux voies différentes :

1^o On se contente de déterminer approximativement la teneur en pigment en séparant ce dernier et le pesant sans le purifier complètement ; 2^o On apprécie

¹ Les méthodes générales dont il est question dans les pages suivantes et dont la description n'existe pas dans l'édition allemande sont spécialement applicables à la détermination de la valeur des matières employées dans la teinture et l'impression des tissus. D^r L.-G.

la richesse en pigment de la matière colorante d'après l'intensité de coloration de ses dissolutions, ou bien en mesurant l'énergie avec laquelle elle produit d'autres réactions. Ces méthodes comprennent : *a.* Les essais avec les colorimètres (*méthode colorimétrique*). *b.* La production de *précipités* à l'aide de réactifs (on produit des *laques* et on en détermine le poids, ou bien on note la quantité du réactif précipitant). *c.* Les procédés qui consistent à *décomposer le pigment* au moyen de liqueurs titrées; dans ce cas, la richesse en matière colorante est proportionnelle à la quantité de liqueur normale employée.

La méthode indiquée en 1 ne peut évidemment donner que des résultats très incertains, parce que, lors de la détermination du poids, on pèse avec le pigment tout ce qui réagit comme celui-ci en présence du réactif employé pour la séparation.

Méthode colorimétrique. — Pour mesurer l'intensité de coloration de la solution d'une matière colorante, on se sert d'instruments construits spécialement pour cet usage. A l'aide de ces instruments ou *colorimètres*, on ne peut arriver qu'à des résultats comparatifs, c'est-à-dire qu'une dissolution dont la richesse est connue, ou *solution normale*, doit être placée à côté de la liqueur soumise à l'essai, et l'on ramène l'intensité de coloration de cette dernière à celle de la solution normale ou inversement. Ce résultat peut être obtenu de deux manières différentes : 1° On étend un volume connu de la solution normale avec un volume mesurable d'eau ou d'alcool, jusqu'à ce que l'intensité de la coloration soit tout à fait semblable à celle du liquide coloré soumis à l'essai. 2° Pendant que l'on regarde à travers la couche de la solution soumise à l'examen, on fait varier l'épaisseur de celle-là, jusqu'à ce que l'intensité de la coloration paraisse tout à fait égale à celle du liquide normal.

C'est d'après la première méthode que l'on procède à l'aide des colorimètres de *Houton-Labillardière* et de *J. Salleron*, tandis que dans les instruments de *Collardeau*, de *Duboscq* et de *Laurent* on fait varier l'épaisseur de la couche du liquide examiné.

Le *colorimètre de Houton-Labillardière* se compose de deux tubes en verre de 15 mm. de diamètre et de 30 cm. de hauteur; ils sont fermés inférieurement, ouverts à la partie supérieure et placés, tout près l'un de l'autre, sur un support. Sur une longueur de 30 cm. environ, à partir de l'extrémité bouchée, ils sont divisés en deux parties égales, et la moitié supérieure est elle-même partagée en 100 parties égales, la première division inférieure étant marquée zéro. On place les tubes, perpendiculairement l'un à côté de l'autre, dans le fond d'une boîte en forme de pyramide tronquée, munie d'ouvertures sur ses petits côtés. Une de ces ouvertures est ronde et sert d'oculaire; l'autre, pratiquée dans la face opposée à l'oculaire, consiste en deux fentes de la largeur des deux tubes de verre et correspondant à la place que les tubes occupent; elles laissent pénétrer la lumière de façon à éclairer seulement la partie inférieure de ces derniers. Pour faire un essai, on verse la liqueur normale dans l'un des tubes et dans l'autre la solution à essayer. Comme, en général, le premier liquide aura une coloration un peu plus foncée qu'une solution préparée avec une égale proportion d'eau (d'alcool, etc.) et la matière colorante, on verse les deux liqueurs dans ces tubes jusqu'au trait zéro et l'on ajoute à la solution normale

de l'eau ou de l'alcool, etc., jusqu'à ce que, après avoir agité, les deux dissolutions paraissent avoir la même coloration. Si, pour obtenir ce résultat, il a fallu ajouter de l'eau jusqu'au trait 50 par exemple, c'est-à-dire si la substance normale étendue de trois volumes d'eau fournit une solution dont la coloration est la même que celle de la matière essayée étendue de deux volumes d'eau, on en conclut que la valeur de la substance soumise à l'essai est égale aux deux tiers de celle de la substance normale. — Il est évident que cet appareil peut être très facilement remplacé par deux burettes à pince, de même calibre, graduées de la même manière et que l'on suspend l'une à côté de l'autre. Ce procédé l'emporte sur tous les autres, parce que l'on trouve facilement dans les laboratoires l'appareil nécessaire pour son exécution.

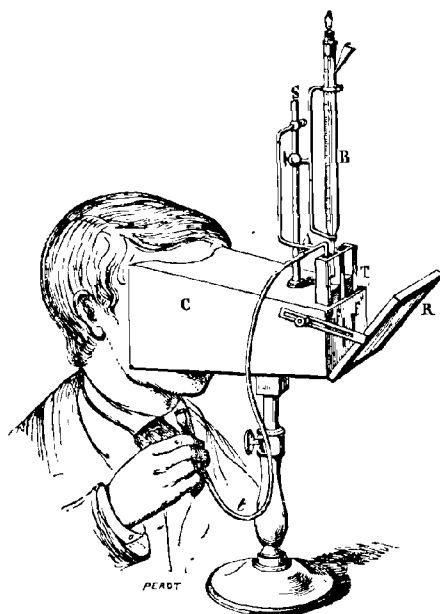


Fig. 260. Colorimètre de Salleron.

Le colorimètre de Salleron, qui repose sur le même principe que l'appareil de Houton-Labillardière, est représenté par la figure 260; il a été décrit page 775. Pour faire une expérience, on prend des poids égaux de la matière colorante à essayer et d'un échantillon type; on dissout ces pesées dans des volumes égaux d'eau ou d'alcool, etc., et l'on filtre, si c'est nécessaire. Cela fait, on mesure 10 C.C. de la solution de la matière à essayer, que l'on verse dans le tube de gauche T, et l'on verse également dans l'autre tube 10 C.C. de la liqueur préparée avec l'échantillon-type. On ramène ensuite les teintes à la même intensité¹, en ajoutant du dissolvant dans le tube de droite,

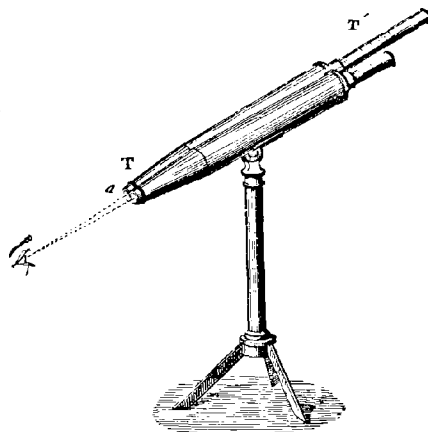


Fig. 261. Colorimètre de Collardeau.

¹ Quand on opère sur des liqueurs colorées en jaune, l'œil apprécie les faibles variations d'intensité avec une très grande difficulté; pour remédier à cet inconvénient, il suffit de placer sur le réflecteur R un verre bleu transparent. On obtient alors des teintes vertes dont les variations d'intensité sont très sensibles.

au moyen de la burette B, en ayant soin, après chaque addition, d'insuffler légèrement de l'air par le tube en caoutchouc *t*, afin de bien mélanger les deux liquides. On lit sur la burette les C. C. de dissolvant employés et l'on se rend compte de la valeur de la matière essayée en raisonnant comme dans le cas précédent.

Le *colorimètre de Collardeau* (fig. 261) se compose de deux tubes fixés horizontalement sur un support et susceptibles d'être allongés comme une lunette; ils sont parfaitement étanches et fermés à leurs extrémités par des disques de verre. Sur les parties mobiles des tubes se trouvent des échelles, à l'aide desquelles on mesure l'écartement des disques de verre. On allonge les deux tubes ou bien un seul, jusqu'à ce que la couleur des deux liquides qu'on y a introduits soit semblable. Si ceux-ci sont préparés de la même manière, c'est-à-dire avec les mêmes proportions de matière colorante et de dissolvant, les valeurs des substances colorées sont en raison inverse des distances des disques de verre qui ferment les extrémités des tubes.

Les *colorimètres de Duboscq et de Laurent*, dans lesquels on fait varier, comme dans l'instrument de *Collardeau*, l'épaisseur de la couche des liquides soumis à l'examen, sont représentés par les figures 262 et 263; leur description a été donnée pages 768 et 769. Pour faire un essai avec le colorimètre *Duboscq*, on verse dans l'éprouvette C la solution normale, puis on élève le plongeur T à une hauteur de 10 mm. par exemple; cela fait, on ajoute dans l'éprouvette C' la solution de la matière colorante à essayer et, regardant à travers la lunette A, on fait mouvoir le plongeur T' de façon à produire l'égalité de teinte des deux demi-disques (voy. page 769). Maintenant on compare les hauteurs auxquelles se trouvent les plongeurs T et T', et si les liqueurs examinées sont préparées dans les mêmes conditions les valeurs des matières colorantes qui s'y trouvent dissoutes seront en raison inverse de ces hauteurs. On procède exactement de la même manière avec l'appareil de *Laurent* (voy. p. 769).

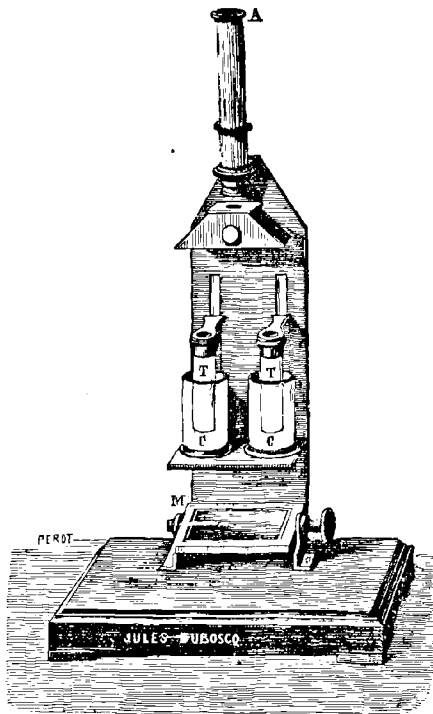


Fig. 262. Colorimètre de Duboscq.

La méthode colorimétrique peut donner lieu à de graves erreurs, parce que les nuances des solutions de deux drogues colorées, dont l'une est considérée comme normale, sont quelquefois différentes, et cette différence a pour conséquence de

rendre difficile la comparaison du degré de la coloration. En outre, les solutions normales s'altèrent quelquefois avec le temps, de sorte qu'à chaque expérience on est obligé d'en préparer une nouvelle. Enfin, on aurait observé que, pour quelques solutions, la diminution de l'intensité de coloration n'est pas en raison directe de celle de la matière colorante.

Précipitation de la matière colorante sous forme de laque.

— Ce procédé, indiqué seulement pour un petit nombre de cas, ne peut pas donner des résultats d'une grande exactitude, la composition des laques étant extrêmement variable.

Stein se sert, pour la précipitation de la matière colorante sous forme de laque, d'une solution d'alun ou de sulfate ou mieux de

chlorure d'aluminium, dont on connaît la teneur en alumine⁴. Mais il est évident que ces solutions ne peuvent être employées que pour les matières dont le pigment se combine avec l'alumine et dans lesquelles il n'y a pas en quantité notable de substances non colorées qui forment avec l'alumine une combinaison insoluble, ou qui empêchent la précipitation de l'alumine par l'ammoniaque.

On pèse environ 1 à 1,5 gr. de la matière à essayer, on traite par l'eau bouillante additionnée de carbonate d'ammonium (ou par un autre dissolvant, si c'est nécessaire), et on fait bouillir jusqu'à ce que le liquide filtré ne soit plus ou seulement à peine coloré. On ajoute ensuite une quantité mesurée de la solution d'alumine (et, si c'est nécessaire, une petite quantité de carbonate d'ammonium suffisante pour que le liquide offre une réaction nettement alcaline), on chauffe modérément, jusqu'à ce que le précipité se soit séparé du liquide, on rassemble le précipité sur un filtre taré, on lave complètement, on dessèche à 110° et l'on

⁴ Pour déterminer la teneur en alumine de ces solutions, on en précipite un volume mesuré par le carbonate d'ammonium et on rassemble le précipité sur un filtre desséché à 110° et taré; on lave complètement, on dessèche à 110° et l'on pèse; on chauffe ensuite au rouge et l'on pèse de nouveau; la première pesée fait connaître la teneur en alumine-hydratée, la seconde celle en alumine anhydre.

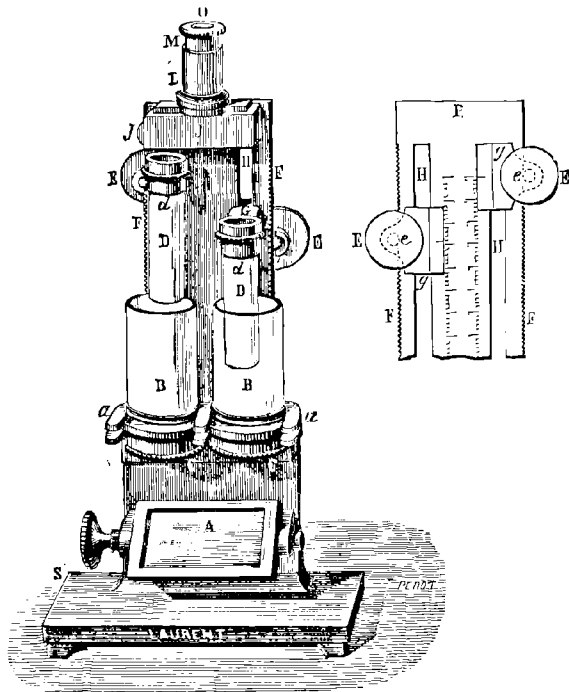


Fig. 263. Colorimètre de Laurent.

pèse. Si du poids obtenu on retranche celui du filtre et de l'hydrate d'alumine contenu dans la solution d'alumine employée, on obtient le poids de la matière colorante. Comme contrôle, on peut incinérer le précipité et, après soustraction de la quantité de l'eau d'hydratation préalablement déterminée, calculer la proportion de la matière colorante en tenant compte de la perte.

Décomposition du pigment au moyen de liqueurs titrées. — L'inconvénient le plus grave de cette méthode réside dans cette circonstance, que les agents de décomposition, qui ordinairement sont des liquides ayant des propriétés oxydantes très énergiques (solution de chlorure de chaux, de chromate de potassium, de caméléon, etc.), font aussi sentir leur action sur d'autres matières organiques contenues dans la solution à essayer (et celle-ci en renferme toujours); on emploie par conséquent d'autant plus de liqueur titrée que la solution du pigment soumise à l'essai renferme une plus grande quantité de substances étrangères de ce genre. Il y a cependant des cas dans lesquels cette erreur est sans grande importance.

Teinture d'épreuve. — Le procédé désigné sous le nom de teinture d'épreuve fournit des indications plus directes, qui font connaître immédiatement au praticien quelle est la valeur de la matière colorante au point de vue industriel. Elle est la reproduction en petit de ce qu'on exécute dans la pratique; aussi devra-t-elle être modifiée suivant les exigences de celle-ci; ainsi, par exemple, une drogue qui sert pour la teinture de la laine devra être essayée sur la laine et en procédant comme l'industriel qui s'occupe de teindre cette fibre.

L'opération de la teinture d'épreuve doit toujours être faite au bain marie ou sur un bain de vapeur; il faut aussi s'arranger de façon à pouvoir effectuer plusieurs essais en même temps, et par conséquent à opérer pour chacun d'eux tout à fait dans les mêmes conditions. Dans ce but, on se sert d'une petite chaudière en fer ou en cuivre, munie d'un couvercle percé de plusieurs trous ronds (4 à 10), dans lesquels on peut suspendre des gobelets de verre de 150 à 500 C. C. La chaudière est à moitié remplie d'eau et chauffée directement sur un feu de charbon, ou bien elle est mise en communication avec un tube amenant de la vapeur. On place dans les gobelets de verre les échantillons des fils ou des tissus et de la matière colorante à essayer, ainsi que le liquide. Pour effectuer ces essais, il faut supposer que l'on a fait d'avance une échelle de tissus ou de fils teints, pour la préparation de laquelle on s'est servi d'une matière colorante dont la bonne qualité est certaine et que l'on doit regarder comme normale. L'expérience elle-même peut être effectuée de deux manières différentes :

1° On prend une série d'échantillons de la matière colorante ayant des poids différents et connus, on teint aussi en même temps des morceaux d'une étoffe préparée pour cette opération, ou bien des quantités de fils dont les poids sont égaux à ceux des morceaux du tissu, et l'on compare chaque échantillon d'étoffe ou de fils avec l'échelle qui a été faite de la même manière. On arrive ainsi à savoir si, pour produire les mêmes intensités de coloration et les mêmes tons, des quantités plus grandes ou au contraire plus petites de matière normale ont été employées.

2° On pèse une certaine quantité de la drogue, on prépare le bain de teinture et l'on épuise celui-ci en teignant des échantillons de même poids, que l'on y

plonge l'un après l'autre et que l'on compte. Le nombre des échantillons employés jusqu'à l'épuisement du bain, le poids total de ceux-là et la comparaison avec l'échelle normale sont les éléments à l'aide desquels on arrive à connaître la valeur de la matière essayée.

Il peut arriver que l'on ait à rechercher non pas seulement la richesse d'une matière colorante, mais aussi la *nuance de la couleur*. Dans ce cas, on peut quelquefois arriver au but à l'aide de l'impression. On broie une quantité pesée de l'extrait à essayer ou de la substance colorée (pour la fuchsine, le violet et le bleu d'aniline, etc., on prend environ 0,5 gr.) avec un mucilage de gomme assez épais et on imprime un morceau de flanelle blanche avec ce mélange ; lorsque la couleur est desséchée, on expose le tissu à un courant de vapeur et enfin on le lave doucement. Si l'on a procédé de la même manière avec une couleur normale, il est facile de comparer les résultats obtenus dans les deux cas.

2. MATIÈRES COLORANTES NATURELLES ORGANIQUES.

a. MATIÈRES COLORANTES D'ORIGINE VÉGÉTALE.

Matières colorantes rouges.

Garance. — La garance se présente sous l'aspect d'une poudre brun jaune ou rouge brunâtre ; on ne rencontre que rarement dans le commerce les racines entières, c'est-à-dire non pulvérisées (alizaris). On falsifie souvent la garance avec des substances minérales ou organiques ; ainsi, on y mélange du sable, de l'argile, de la poudre de brique, de l'ocre, certains bois de teinture (bois de Brésil rouge et jaune, bois de Campêche, de santal, etc.), de la sciure de bois, des matières tannantes (sumac, etc.), du son, de la garance ayant déjà servi, etc. Dans la plupart des cas, il est préférable, au lieu de rechercher directement ces matières, de déterminer le *pouvoir colorant* de la substance ; toutefois cette détermination doit toujours être effectuée en même temps que l'essai qualitatif. Mais comme la détermination du pouvoir colorant ne donne dans la plupart des cas que des résultats très insuffisants et qu'en outre elle exige presque toujours un travail long et difficile, le praticien cherche plutôt à se rendre compte de la qualité de sa matière tinctoriale au moyen d'un essai par teinture (*teinture d'épreuve*).

Falsifications. — Les *substances minérales* peuvent souvent être découvertes par une simple lévigation ; une *détermination de la cendre* peut également fournir de précieuses indications ; une bonne garance ne laisse pas plus de 6 à 9 p. 100 de cendre. — Parmi les *substances organiques*, on peut en reconnaître quelques-unes à l'aide du microscope, d'autres peuvent être découvertes par le procédé suivant : On prépare un morceau de papier avec une solution de bichlorure d'étain à 2° B., une autre avec une solution de protochlorure de fer (à environ 2° B.). On saupoudre ensuite les morceaux de papier encore humides avec la poudre de garance à essayer et l'on observe, au bout de 20 minutes environ, les taches produites sur les bandes de papier. Le papier préparé au bichlorure

d'étain est coloré en jaunâtre par la garance, en cramoisi par le bois de Brésil, en violet par le bois de Campêche, en jaune par le bois de Brésil jaune. Le papier au perchlorure de fer est taché en noir bleu par les matières tannantes.

Teneur en eau. — On la détermine en desséchant au bain d'air à 100°, jusqu'à poids constant, 10 gr. environ d'un échantillon moyen bien choisi.

Détermination de la valeur tinctoriale. — Cette détermination peut être effectuée à l'aide des méthodes suivantes :

[*Méthode colorimétrique* : On dessèche à 100° la garance normale et la garance à essayer, on en pèse 25 gr., que l'on traite à deux fois différentes avec 250 gr. d'eau à 20° et enfin on lave avec de l'eau froide. L'eau entraîne le sucre et la matière albumineuse. On dessèche les échantillons, on détermine la perte de poids et l'on prend 5 gr. de chacun d'eux. On introduit les 5 gr. de garance de chaque échantillon dans un ballon de verre avec 200 gr. d'eau, tenant en dissolution 30 gr. d'alun pur, on fait bouillir pendant 1/4 d'heure, on décante, on répète deux fois la même opération et on réunit les trois liquides de chaque échantillon. On obtient ainsi deux dissolutions, dont l'une contient toute la matière colorante de la garance normale, et l'autre tout le pigment de la garance à essayer, et on détermine l'intensité de leur coloration. Cette opération est effectuée en mesurant, à l'aide du colorimètre de *Collardeau*, de *Duboscq* ou de *Laurent* (voy. p. 1014), l'épaisseur des couches liquides qui fournissent des colorations d'une égale intensité, ou bien en introduisant ces liqueurs dans l'appareil de *Houton-Labillardière* ou de *Salleron* (voy. p. 1012) et déterminant quelle quantité d'eau il faut ajouter à l'une d'elles pour qu'elle soit colorée avec la même intensité que l'autre.

Détermination de la richesse approximative en pigment : a. Par précipitation de la laque d'alumine, b. Par extraction de la matière colorante.

a. *Précipitation de la laque d'alumine* : On prend 0,5 à 1 gr. de garance, que l'on traite avec de l'eau additionnée d'un peu de carbonate d'ammonium, jusqu'à épuisement complet et ensuite on précipite par une solution d'alumine titrée ; on procède en un mot exactement comme il a été dit page 1015. Il arrive souvent que la présence du sucre dans la garance empêche la précipitation complète de l'alumine ; dans ce cas, on humecte la substance avec de l'acide sulfurique et on abandonne la masse à elle-même pendant plusieurs heures à une douce température ; la masse carbonisée est ensuite lavée à l'eau froide et épuisée comme précédemment.

b. *Extraction de la matière colorante* : On mélange une quantité pesée de la garance avec de l'eau et un peu de levûre de bière, puis on expose le tout pendant vingt-quatre heures à une température de 25° environ ; afin que l'alcool formé aux dépens du sucre de la garance ne dissolve pas un peu de matière colorante, on s'arrange de manière à ce que la fermentation alcoolique soit immédiatement suivie de la fermentation acétique ; il suffit pour cela d'ajouter en même temps que la levûre une petite quantité de vinaigre. On filtre, puis on fait bouillir à deux reprises différentes le résidu de garance avec de l'acide acétique à 1,012 de densité et on filtre. On évapore ensemble les liquides filtrés, on dessèche le résidu à 100° et on le pèse dans la capsule même. On

fait un essai semblable avec une bonne garance prise pour terme de comparaison. *Schlumberger* a obtenu à l'aide de ce procédé, avec des garances de bonne qualité, 3,8 à 4,5 p. 100 de matière colorante incomplètement purifiée.

Girardin procède un peu différemment : Il carbonise la garance en poudre avec son poids d'acide sulfurique, il étend avec de l'eau, il lave jusqu'à ce que le liquide s'écoule insipide, il enlève les substances grasses avec de l'alcool étheré et il fait bouillir deux fois avec de l'alcool à 0,843 de densité; il distille, dessèche à 100° et pèse.

Méthode de Thibierge : Dans un appareil à extraction, on épuise 1 gr. de la garance à essayer et réduite en poudre par 100 gr. d'alcool à 67°; on mesure à l'aide d'une pipette 10 C. C. du liquide bien mélangé par agitation, puis avec une burette, on y fait couler goutte à goutte une solution aqueuse d'acétate neutre de plomb à 5 gr. par litre, jusqu'à ce que le précipité violet qui se forme tout d'abord cesse de se produire et on note le volume de solution de plomb employé. On fait le même essai avec une garance type. La garance essayée sera d'autant meilleure que le volume d'acétate de plomb employé dans le premier essai se rapproche plus de celui consommé dans le second.

Teinture d'épreuve : On commence par teindre des échantillons de tissu avec une garance de qualité supérieure. A cet effet, on prend un morceau de tissu de coton (calicot) mordancé à l'alun et dégorgé au bain de bouse et on le divise en coupons de 5 cm. de côté; on teint dix de ces coupons numérotés dans dix bains différents de garance contenant des quantités croissantes de cette substance, depuis 1 jusqu'à 10 gr. Cette opération est effectuée dans l'appareil décrit page 1016. Dans chacun des gobelets de verre, on place un morceau de tissu, la garance pesée avec soin et $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{4}$ de litre d'eau à 40° environ. Maintenant on chauffe le bain-marie de façon à le maintenir pendant 1 heure $\frac{1}{2}$ à 75°, puis on le fait bouillir pendant $\frac{1}{2}$ heure; on enlève alors les échantillons, on les tord dans de l'eau froide et on les fait sécher. On divise chaque coupon en deux moitiés et l'on en met une de côté; on place l'autre dans un bain formé avec 1,5 gr. de savon ordinaire et 1 litre d'eau à 50°. Au bout d'une demi-heure, on tord les petits morceaux de tissu et on les place pendant une demi-heure dans un deuxième bain, auquel on a ajouté 0,5 gr. de sel d'étain. On les tord de nouveau et on les fait sécher.

Pour essayer une garance (le mieux est de prendre l'échantillon vers le milieu du tonneau non entamé), on pèse 10 gr. de la poudre et avec cette quantité on teint un coupon provenant du tissu qui a servi à préparer les échantillons types et de la même dimension que ces derniers. Après avoir avivé la moitié du coupon, on compare avec les échantillons types, et, si l'on prend comme numérateur le nombre des grammes de garance type qui ont été employés pour produire la couleur ayant le plus de ressemblance avec le coupon préparé en dernier lieu, et pour dénominateur le nombre 10 (le nombre de grammes de la garance essayée), on obtient, représentée en dixièmes, l'expression de la qualité de la garance examinée comparativement à celle de la garance type. Si c'est avec l'échantillon teint avec 6 gr. de garance que le coupon a le plus de ressemblance, 10 gr. de la garance essayée produisent le même effet que 6 gr. de la garance type, sa valeur est par conséquent égale

aux 6/10 de la valeur de cette dernière. On peut aussi, à la place des morceaux de tissu mordancés et passés au bain de bouse, teindre, par exemple, avec 10 quantités différentes de garance, des écheveaux pesant environ 10 gr. et apprêtés pour le rouge ture (mordancés et huilés). L'emploi des bains de savon et de sel d'étain est indispensable, parce que les matières colorantes rouges, le bois de Brésil, etc., qui auraient pu être mélangées par fraude avec la garance sont détruites par ces liquides.]

Réactions sur la fibre. — Les teintures produites avec la garance se distinguent par leur grande solidité; elles sont moins attaquées par les réactifs que les autres couleurs rouges. Le savon avive la couleur. C'est à peine si les liquides alcalins (solution de carbonate de sodium, ammoniacque) produisent quelque altération, la réaction en présence d'une solution de sulfate d'ammonium est caractéristique. Si l'on fait bouillir un morceau de tissu teint en garance avec ce liquide, la matière colorante est enlevée et la solution obtenue présente une fluorescence vert jaune. L'alizarine artificielle, la flavopurpurine et l'antrapurpurine ne donnent pas de solutions fluorescentes. La purpurine artificielle produit au contraire avec les solutions de sulfate d'aluminium les mêmes phénomènes que la garance.

Les préparations de garance, la garancine, par exemple, sont essayées de la même manière que la garance.

Bois rouge ou bois de Brésil. — Le bois de Brésil se rencontre dans le commerce en morceaux, râpé ou en poudre, et on l'essaie par *teinture d'épreuve*. Cet essai est effectué comme il est dit plus loin (p. 1025), seulement on ne passe pas au bain de savon et de sel d'étain.

Extrait de bois rouge. — Cet extrait se rencontre dans le commerce sous forme d'une masse solide ou d'un liquide épais marquant 20° B., et il est essayé comme le bois de Brésil par *teinture d'épreuve* ou par *impression*.

On détermine le poids spécifique des extraits liquides à l'aide de l'aréomètre.

Réactions sur la fibre. — Si l'on traite par une solution de savon un tissu teint avec du bois de Brésil, le tissu perd beaucoup de matière colorante et la solution prend une coloration rouge bleuâtre. La solution de soude et l'ammoniacque enlèvent également de la matière colorante, et la solution de sulfate d'aluminium produit le même effet; la solution obtenue est décolorée par l'acide sulfureux. L'acide acétique bouillant, une solution à parties égales de sel d'étain, d'acide chlorhydrique et d'eau dissolvent le pigment en se colorant en jaune. Humecté avec du jus de citron, le tissu devient rouge jaune.

Bois de santal. — Le bois de santal (bois du *Pterocarpus santalinus*) se trouve dans le commerce en gros blocs, qui sont colorés intérieurement en rouge de sang et extérieurement en rouge brun, et on l'essaie par *teinture d'épreuve* (voy. p. 1025).

Réactions sur la fibre. — Le sulfate d'aluminium enlève de la matière colorante à la fibre et la solution est décolorée par l'acide sulfureux. L'acide acétique ou l'alcool dissolvent le pigment en rouge jaune.

Carthame. — Les fleurs du carthame (*Carthamus tinctorius*) et le carmin de carthame sont essayés par *teinture d'épreuve*. Pour préparer la bain de teinture,

on mélange une quantité pesée de la drogue à essayer avec une solution de carbonate de sodium ou de potassium. La solution de la matière colorante ainsi obtenue est neutralisée avec un acide (acides tartrique, sulfurique, citrique, acétique) et elle peut ensuite être employée pour teindre. Le coton et la soie sont teints directement sans mordantage préalable.

Réactions sur la fibre. — La fibre est décolorée par ébullition avec une solution de savon (à 1/2 pour 100). L'alcool enlève le pigment, une solution aqueuse d'ammoniaque produit le même effet; la laine plongée dans la solution ammoniacale n'absorbe pas de matière colorante.

Matières colorantes bleues.

Indigo. — L'indigo du commerce est ordinairement en morceaux cubiques de couleur bleu foncé ou violet pourpre. Les morceaux sont très friables, inodores et insipides, leur cassure est mate et terreuse et, lorsqu'on les frotte avec un corps dur, il reste une trace rouge cuivre. La teneur *en eau* est déterminée par la méthode ordinaire; on dose dans la cendre les *substances minérales étrangères*, comme le peroxyde de fer, le sable, l'argile, etc.

Détermination de la valeur. — Cette détermination peut être effectuée à l'aide des méthodes suivantes :

Détermination de la richesse en matière colorante : On pèse un échantillon de la drogue à essayer et l'on prépare une cuve. On laisse déposer les éléments insolubles et du liquide mesuré on prend un volume déterminé, que l'on expose dans un vase peu profond à l'action oxydante de l'air atmosphérique, on porte sur un filtre le bleu d'indigo précipité, on le lave avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis avec de l'eau, on le dessèche et on le pèse.

Teinture d'épreuve : On dissout à une douce chaleur une partie d'indigo réduite en poudre fine dans environ 50 parties d'acide sulfurique fumant. Après avoir étendu la solution avec à peu près dix fois son poids d'eau, on peut s'en servir pour teindre, en épuisant avec de la laine une partie mesurée de la solution (voy. p. 1016).

[*Méthode colorimétrique :* Voici, d'après les indications de *V. Tantin*¹ comment il convient de procéder. On introduit dans un ballon 0,50 gr. de l'indigo à essayer réduit en poudre très fine et on ajoute 10 gr. de verre cassé bien lavé et sec, puis 5 C. C. d'acide sulfurique *anglais* chimiquement pur; on chauffe la matière au bain-marie à 60 ou 70°, en agitant de temps en temps; au bout de quatre heures, on étend avec de l'eau de façon à former un volume de 3 litres. On prépare de la même manière une liqueur type avec de l'indigotine² ou avec un indigo dont on détermine la valeur à l'aide de cette dernière. Cela fait, on prend 10 C. C.

¹ *Moniteur scientifique*, 1877, p. 1148.

² [Pour obtenir de l'*indigotine pure*, on recueille l'écume (la fleurée) qui se forme continuellement à la surface des cuves de bleu d'indigo et on la traite par l'acide chlorhydrique étendu. Le résidu, lavé sur un filtre avec beaucoup de soin, est desséché et conservé dans des flacons à l'émeri à l'abri de l'humidité. La comparaison des indigos avec cette indigotine demande beaucoup d'attention; il faut se servir de cette dernière seulement pour déterminer la valeur d'un indigo qui servira de type, à son tour, pour les autres indigos].

de la solution à essayer, que l'on verse dans le tube T du colorimètre de *Salleron* (fig. 260, p. 1013) et l'on verse également dans l'autre tube 10 C. C. de la liqueur type. Les deux dissolutions seront plus ou moins colorées et ordinairement c'est le type qui l'est le plus. A l'aide de la burette B, on verse quelques gouttes d'eau dans le tube de gauche, puis, par le tuyau en caoutchouc *t*, on insuffle légèrement de l'air pour bien mélanger les liquides, en continuant ainsi jusqu'à ce que les deux liqueurs offrent des teintes identiques. On lit alors sur la burette le nombre de centimètres cubes d'eau ajouté, et la valeur de l'indigo essayé est en raison inverse des nombres obtenus.

Supposons qu'il ait fallu ajouter à la solution type 2 C. C. d'eau pour obtenir l'identité des teintes. Les solutions contenant les mêmes quantités de matière, il est évident que le pouvoir colorant de l'indigo type sera à celui de l'indigo essayé comme $10+2$ ou 12 est à 10, c'est-à-dire que ce dernier a les 10 douzièmes ou les 5 sixièmes de la valeur du type. Lorsqu'il arrive que l'indigo essayé donne une solution plus colorée que le type, on le place dans le tube de gauche et l'on étend la solution jusqu'à ce qu'on ait obtenu l'identité des teintes. S'il a fallu ajouter 1,8 C. C. d'eau, le pouvoir colorant de l'indigo essayé est à celui du type comme $10+1,8$ ou 11,8 est à 10.

Essai par les liqueurs titrées. — Parmi les nombreuses méthodes qui ont été proposées pour l'essai de l'indigo au moyen de liqueurs titrées¹, la méthode de *Ullgrenn* est une de celles qui donnent les meilleurs résultats, et elle est en même temps assez simple pour la pratique.

On prépare d'abord une solution de 1 gr. d'indigotine pure, dans 10 gr. d'acide sulfurique concentré et on étend à un litre avec de l'eau distillée. On dissout ensuite 2,5415 gr. de ferricyanure de potassium dans 1 litre d'eau distillée et l'on obtient ainsi une *liqueur d'épreuve dont 2 C. C. décolorent 1 milligr. d'indigotine*, que l'on essaye de la manière suivante : On mesure 10 C. C. de la solution d'indigotine, on les étend à un litre, on les verse dans une capsule en porcelaine bien blanche et on y ajoute 20 C. C. d'une solution saturée de carbonate de sodium pur préparée à froid; après avoir bien mélangé le liquide avec une baguette de verre, on y fait couler goutte à goutte, à l'aide d'une burette, la solution de ferricyanure de potassium, jusqu'à décoloration complète. Si le titre de la liqueur d'épreuve est exact, on devra en employer pour produire la décoloration 20 C. C., puisque les 10 C. C. de solution d'indigotine pris pour l'expérience renferment 10 mgr. de cette substance.

Pour essayer un indigo, on en dissout 1 gr. dans un mélange à parties égales d'acide sulfurique fumant et d'acide sulfurique monohydraté, à une température qui ne doit pas dépasser 50°, et on étend à 1 litre avec de l'eau distillée. On prend 10 C. C. de cette dissolution et on les mélange avec assez d'eau pour obtenir une liqueur ayant la même intensité de coloration que le liquide obtenu de la même manière avec 10 C. C. de solution d'indigotine, enfin on ajoute 50 C. C. de solution de carbonate de sodium, puis on décolore avec la liqueur d'épreuve. La richesse de l'indigo en indigotine est proportionnelle au volume de liqueur d'épreuve employé pour la décoloration, de sorte que si, au lieu de dé-

¹ Voy. BOLLEY, *Manuel d'essais*, 2^e édit. française, p. 614.

penser 20 C. C. de cette liqueur, on n'en emploie que 16,5 C. C., la teneur de l'indigo sera $20 : 100 = 16,5 : x = 82,5 \text{ p. } 100.$]

Réactions sur la fibre. — La matière colorante est enlevée de la fibre par le chloroforme. Les sels étendus et l'hydroxyde de sodium ne l'altèrent pas, mais elle est détruite peu à peu par le chlorure de chaux.

Le *carmin d'indigo* est essayé par teinture d'épreuve. Il est en outre convenable de déterminer la teneur en eau et en cendre.

Réactions sur la fibre. — La matière colorante est enlevée à la fibre par l'hydroxyde de sodium ou l'ammoniaque, qui forment avec elle des solutions bleues; les solutions de sel d'étain et de chlorure de chaux la dissolvent.

Bois de Campêche. — Le bois de *Hematoxylon campechianum* se rencontre dans le commerce en gros morceaux, râpé ou pulvérisé, et il est essayé par teinture d'épreuve.

Réactions sur la fibre. — L'acide chlorhydrique étendu enlève le pigment à la fibre en se colorant en rouge, la solution qui en résulte est décolorée par l'acide sulfurique. La solution de chlorure de chaux détruit la matière colorante.

L'*extrait de Campêche* se rencontre dans le commerce sous forme d'un liquide épais marquant 20° B. ou en morceaux. L'essai est effectué par teinture d'épreuve ou par impression. Le poids spécifique des extraits fluides est déterminé comme celui de l'extrait du bois de Brésil (voy. p. 1020).

Orseille, persio. — *Matière première.* — La teneur de la matière première (certains lichens, notamment ceux des genres *Rocella* et *Lecanora*) en substance colorable (acides lécanorique, orcellique, érythrique, etc., ou orcine) peut être déterminée de différentes manières : 1° On fait macérer à froid, dans un lait de chaux, pendant dix minutes environ, 100 gr. d'un échantillon moyen. On filtre et on répète le même traitement sur le résidu. En sursaturant les liqueurs filtrées par l'acide chlorhydrique, on précipite les acides des lichens. On rassemble le précipité sur un filtre de soie, on le lave, on le dessèche et on le pèse; 2° On fait macérer à plusieurs reprises, dans une lessive de soude ou un lait de chaux, pendant quelques minutes, une quantité pesée de lichens, on mélange les solutions obtenues et on filtre, puis on titre avec une solution de chlorure de chaux ou d'hyposulfite de sodium. La liqueur titrée est ajoutée à l'extrait alcalin des lichens peu à peu et en agitant avec soin après chaque addition, tant qu'il se produit une coloration rouge de sang disparaissant presque immédiatement. Le nombre de centimètres cubes employés fait connaître immédiatement la richesse relative des différents lichens essayés en matière colorable.

Produit. — Pour reconnaître si l'orseille a été mélangée avec de l'*extrait de bois de Campêche* ou de *bois de Brésil*, on mélange sa solution étendue avec de l'acide acétique et une solution de sel d'étain, puis on chauffe à l'ébullition. Si l'orseille est pure, la solution est presque entièrement décolorée; si au contraire elle renferme de l'extrait de bois de Brésil, la liqueur reste rouge, enfin en présence d'extrait de Campêche, on obtient une solution gris bleu.

Pour l'essai par *teinture d'épreuve*, on prépare un bain avec une quantité pesée de la drogue (par exemple, 1 gr. dans 1/2 litre d'eau) et l'on y chauffe à l'ébullition pendant une demi-heure environ un échantillon de tissu de laine mesuré

ou pesé. Après lavage et dessiccation, on compare l'échantillon avec un autre qui a été préparé avec une bonne sorte d'orseille.

Réactions sur la fibre. — Sur la fibre l'acide chlorhydrique fait passer la couleur au rouge jaune clair; un mélange à parties égales de sel d'étain, d'acide chlorhydrique et d'eau amène la décoloration, et l'ammoniaque produit une teinte violet bleu.

Matières colorantes jaunes.

Bois de Brésil jaune, bois jaune (*bois du Morus tinctoria*). — Il se rencontre dans le commerce en gros morceaux ou râpé et il est essayé par teinture d'épreuve.

L'*extrait de bois jaune* est en morceaux solides ou sous forme d'un sirop épais (marquant environ 20° B.). On l'essaye comme l'extrait de bois de Brésil (voy. p. 1020).

Réactions sur la fibre. — La matière colorante est enlevée à la fibre par une solution de sulfate d'aluminium; la solution offre une fluorescence vert bleu, qui demeure visible même après une forte dilution.

Quercitron et flavin (*écorce du Quercus tinctoria*). — Ce sont des poudres jaunes ou jaune brunâtre que l'on essaie par teinture d'épreuve. — On reconnaît la présence de certaines *substances minérales* (argile, sable, etc.) en déterminant la teneur en cendre; en déterminant la teneur en substance sèche, on découvre si la teneur en eau est trop élevée.

Réactions sur la fibre. — Sur la fibre, la matière colorante offre en général les réactions du bois jaune. Elle est enlevée par le sulfate d'aluminium, mais la solution n'est pas fluorescente.

L'*extrait de quercitron* se rencontre généralement dans le commerce sous forme d'un liquide épais marquant 20° B., ou en morceaux solides. On l'essaye comme le bois de Brésil (p. 1020).

Les **graines jaunes**, ou *graines d'Avignon, de Perse ou d'Espagne* (fruits de plusieurs espèces de *Rhamnus*) sont essayées par teinture d'épreuve.

La matière colorante donne sur la fibre les mêmes réactions que le quercitron.

L'*extrait de graines jaunes* est un liquide jaune brun marquant 20° B. environ. On l'essaye comme l'extrait de bois de Brésil (p. 1020).

Le **Fustet** (bois de l'arbre ou sumac à perruque, *Rhus cotinus*) est essayé par teinture d'épreuve.

Réactions sur la fibre. — Sur la fibre la matière colorante donne les mêmes réactions que le quercitron. L'hydroxyde de sodium et l'acide chlorhydrique fumant produisent tous les deux une coloration rouge orangé; cette réaction est caractéristique.

Le **Curcuma** (racine des *Curcuma longa et rotunda*) est essayé par teinture d'épreuve.

Réactions sur la fibre. — La matière colorante est enlevée par l'alcool; l'ammoniaque produit une coloration rouge brun; si l'on fait bouillir le tissu avec une solution de savon à 1/2 pour 100, la couleur brunit, et elle est ramenée au jaune par les acides.

La **Gaude** (*Reseda luteola*) est essayée par teinture d'épreuve.

Sur la fibre la matière colorante réagit comme les couleurs de quercitron.

Le **Rocou** (matière préparée avec le fruit du *Bixia orellana*) se rencontre dans le commerce sous forme d'une pâte rouge brunâtre ou de gâteaux solides quadrangulaires ou ronds. — Si l'on met un peu de cette pâte en contact avec de l'acide sulfurique ordinaire, il se produit une couleur bleu indigo, tandis que le rocou impur ou altéré donne une coloration plus verdâtre ou noire. On l'essaie aussi par teinture d'épreuve.

Réactions sur la fibre. — La matière colorante est peu altérée par l'ammoniaque; la solution de savon la rend un peu plus foncée; l'acide azotique étendu la décolore peu à peu.

b. MATIÈRES COLORANTES D'ORIGINE ANIMALE.

Cochenille. — La cochenille est le corps desséché de la femelle du *Coccus cacti*; on l'essaie qualitativement et quantitativement. — Elle peut être falsifiée avec du spath pesant, de la céruse, de la limaille de plomb, du talc, de l'orseille, du bois de Brésil, des insectes qui ont été dépouillés de leur matière colorante, etc.

On peut généralement découvrir les *matières minérales étrangères* par simple lévigation; un dosage de la cendre peut également être utile dans certains cas. On reconnaît la *céruse* (avec laquelle on communique une couleur grise aux sortes inférieures colorées en rouge) en traitant la cochenille au moyen de l'hydrogène sulfuré par lequel celle-ci est noircie.

On communique quelquefois aux cochenilles épuisées une couleur factice en les trempant dans une décoction de bois de Brésil. La décoction du produit ainsi falsifié est coloré en violet intense par l'eau de chaux, qui décolore au contraire les cochenilles pures.

Essai de la cochenille. — [*Teinture d'épreuve* : On commence par préparer avec la cochenille à essayer deux bains de teinture, l'un rouge écarlate, l'autre rouge cramoisi, en prenant : pour le premier 1 gr. de cochenille, 2 gr. de crème de tartre, 2 gr. de composition d'étain et 1 litre 1/4 d'eau; pour le second, la même quantité de cochenille et d'eau, 0,75 gr. de crème de tartre et 1,50 gr. d'alun. Dans ces bains, on teint, les uns après les autres, des écheveaux de laine du poids de 6 gr., jusqu'à ce que le bain soit épuisé, et l'on compare les écheveaux avec d'autres teintés obtenues de la même manière avec de la cochenille reconnue comme de bonne qualité, en tenant compte aussi bien des intensités de coloration que de la quantité des écheveaux qu'on a pu teindre. Cette méthode ne donne de bons résultats que lorsque la cochenille n'a pas été falsifiée avec du bois de Brésil, ce que l'on peut, du reste, reconnaître facilement (voy. plus haut).

Méthode colorimétrique : On fait bouillir pendant une heure 0,5 gr. de la cochenille à essayer avec de l'eau additionnée de dix gouttes d'une solution concentrée d'alun; on laisse refroidir et l'on ajoute une quantité d'eau suffisante pour faire le volume de 1 litre. On prépare ensuite de la même manière une seconde solution avec la même quantité d'une cochenille type et on compare l'intensité des deux liqueurs au moyen d'un colorimètre (voy. p. 1012). Lorsque

l'une des deux dissolutions tire un peu sur l'orangé, il faut pour avoir un résultat exact modifier sa nuance en y ajoutant quelques gouttes d'un alcali.

Méthode volumétrique : La méthode volumétrique proposée par Penny est basée sur l'oxydation de l'acide carminique par le ferricyanure de potassium en présence d'un alcali. On prépare une solution de la matière colorante en faisant bouillir 2 gr. de cochenille en poudre avec 50 gr. d'eau et un peu de potasse, puis on fait une solution de ferricyanure de potassium contenant 20 gr. de ce sel par litre. Après avoir laissé refroidir la solution de cochenille, on l'étend avec 50 gr. d'eau et à l'aide d'une burette on y verse la solution filtrée, jusqu'à ce que le liquide soit devenu brun jaune. Le nombre de centimètres cubes employé, comparé à celui qui est nécessaire pour décolorer une solution de cochenille type, représente la valeur comparative de la cochenille essayée. Il est évident que d'autres substances oxydantes, comme le permanganate de potassium proposé par Merrick¹, peuvent être employées à la place du ferricyanure de potassium.]

Réactions sur la fibre. — La solution du sulfate d'aluminium enlève à la fibre la matière colorante ; la solution obtenue n'est pas fluorescente et elle n'est pas décolorée par l'acide sulfureux. Les solutions de savon, de carbonate de sodium ou d'ammoniaque enlèvent un peu du pigment en se colorant en violet ; par ébullition avec l'acide acétique, on obtient une solution rouge jaune.

La cochenille ammoniacale est essayée comme la cochenille.

Le kermès (corps desséché de la femelle du *Coccus ilicis*), ainsi que la lac-dye (extraite de la laque en bâtons ou de la laque en grains) sont aussi essayés comme la cochenille.

3. MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES.

a. MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES MINÉRALES.

Blanc de plomb ou céruse. — La céruse est un mélange de carbonate et d'hydroxyde de plomb. Elle est très fréquemment mélangée avec du spath pesant (sulfate de baryum), ainsi qu'avec du sulfate de plomb, du plâtre, de la cendre d'os, de la craie et de l'oxyde de zinc.

Dans une partie de la poudre on détermine par calcination la somme de l'eau et de l'acide carbonique, dans une autre partie l'acide carbonique d'après la méthode ordinaire ; la différence des deux dosages donne la teneur en eau. La céruse pure se dissout entièrement dans l'acide azotique ; s'il reste un résidu, on peut conclure à une falsification avec du spath pesant, du sulfate de plomb ou du plâtre, dont on peut déterminer la quantité (en présence du plâtre, une partie de ce dernier entre aussi en dissolution).

La nature du résidu est facile à déterminer ; s'il noircit lorsqu'on l'humecte avec du sulfure d'ammonium, c'est du sulfate de plomb ; si l'extrait aqueux est troublé par le chlorure de baryum et l'oxalate d'ammonium, c'est l'indice de la présence du plâtre. Si en même temps que ce dernier on doit aussi rechercher

¹ *Moniteur scientifique*, 1872, p. 430.

le *spath pesant*, qui fait rarement défaut, on fait digérer le résidu avec une solution de carbonate de sodium, à laquelle on ajoute un peu de sulfate de sodium, les sulfates de plomb et de calcium sont ainsi transformés en carbonates, tandis que le sulfate de baryum demeure inaltéré et reste après l'élimination des carbonates (bien lavés) au moyen de l'acide azotique.

Dans la solution on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré; il se forme un précipité de sulfure de plomb, que l'on calcine doucement, en ajoutant un peu de soufre, au milieu d'un courant d'hydrogène, jusqu'à ce que son poids demeure invariable; si la céruse ne contient pas de chaux, on précipite le plomb, comme à l'ordinaire, par l'acide sulfurique.

On emploie le liquide, séparé par filtration du précipité produit par l'hydrogène sulfuré, pour la recherche des substances dissoutes par l'acide azotique. Si (après expulsion de l'hydrogène sulfuré) un excès d'hydroxyde d'ammonium donne lieu à un précipité blanc, c'est l'indice de la présence du *phosphate de calcium* (cendre d'os); s'il y a du *zinc*, un courant d'hydrogène sulfuré dirigé dans la solution ammoniacale donne naissance à un précipité blanc de sulfure de zinc. La chaux peut être découverte dans le liquide filtré au moyen de l'oxalate d'ammonium. La chaux ainsi trouvée dans la solution peut provenir de *plâtre* ou de *craie* (le phosphate de calcium a été seul précipité par l'hydroxyde d'ammonium); la quantité du précipité, qui n'est que très faible dans le premier cas, mais considérable dans le second, ainsi que le résultat du dosage de l'acide carbonique, ne peuvent laisser aucun doute sur l'origine de la chaux.

Cinabre. — La pureté peut être altérée par les substances suivantes : *peroxyde de fer*, *poudre de brique*, *minium*, *chromate de plomb*, sang-dragon, sel ammoniac et sulfure d'arsenic. Les quatre premiers corps restent comme résidu, lorsqu'on volatilise le cinabre en le chauffant dans un creuset, et on peut les reconnaître aux réactions qui leur sont propres. En présence du *sang-dragon*, l'alcool que l'on chauffe avec le cinabre se colore en rouge. Le *sel ammoniac* est enlevé par l'eau, qui donne ensuite avec l'hydroxyde de potassium la réaction de l'ammoniaque. Si l'on chauffe le cinabre avec de l'hydroxyde d'ammonium et si ensuite on ajoute au liquide filtré de l'acide chlorhydrique, il se forme un précipité jaune, dans le cas de la présence de *sulfure d'arsenic*; comme contrôle, on dissout le précipité dans l'eau régale, on sursature par l'hydroxyde d'ammonium et l'on ajoute de la mixture de magnésie; en présence d'arsenic, il se produit un précipité blanc cristallin, qui n'apparaît qu'au bout de quelque temps, si la quantité de l'arsenic est peu considérable. Indépendamment des substances précédentes, le cinabre contient fréquemment de l'*azotate de bioxyde de mercure*, qui peut être enlevé facilement par l'acide azotique étendu; cependant ce sel est quelquefois combiné chimiquement avec le sulfure de mercure et alors on peut le découvrir par chauffage avec du sulfure d'ammonium ou de l'hydroxyde de potassium, qui détruisent la combinaison et font apparaître la couleur brune ou noire du sulfure de mercure. Du *sulfure d'antimoine* peut être mélangé au cinabre dans un but de fraude, mais sa présence peut aussi être due à un mode particulier de fabrication, ayant pour but de donner à la matière colorante une nuance déterminée et un plus grand feu. On peut admettre le premier cas lorsque le sulfure d'antimoine se trouve en grande quantité. Pour recher-

cher ce dernier, on fait bouillir le cinabre dans l'acide chlorhydrique et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans le liquide filtré. La présence de l'antimoine est indiquée par un précipité rouge orangé, soluble dans le sulfure d'ammonium (distinction d'avec le plomb qui, en solution chlorhydrique, donne également un précipité rouge, mais qui est noirci sans être dissous par le sulfure d'ammonium). Relativement à l'essai quantitatif nous n'avons rien à ajouter à ce qui a été dit pages 362 et suivantes.

Minium. — Le minium (Pb^2O^3) se présente sous forme d'une poudre rouge jaunâtre et il renferme souvent de la *poudre de brique* et du *peroxyde de fer*. Il est coloré en brun par l'acide azotique; l'acide chlorhydrique le transforme, avec dégagement de chlore, en chlorure de plomb; l'hydroxyde de sodium ne l'altère pas. Au chalumeau sur le charbon, il donne un globule de plomb réduit.

Un bon dissolvant pour le minium est un mélange d'acide azotique et d'acide oxalique ou d'une solution de sucre, qui le dissout facilement et complètement en dégageant de l'acide carbonique. Les substances étrangères, comme la poudre de brique, le peroxyde de fer, etc., restent, et leur nature et leur quantité peuvent être déterminées avec facilité. Pour découvrir l'*oxyde de cuivre* et le *peroxyde de fer*, dont la présence offre de grands inconvénients pour les différents usages auxquels le minium est employé, on traite ce dernier par l'acide sulfurique étendu, puis on ajoute de l'hydroxyde d'ammonium; en présence du cuivre le liquide se colore en bleu, tandis que le fer est précipité sous forme d'hydroxyde. Pour déterminer la quantité de ces deux métaux, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré (p. 266), le fer par l'hydroxyde d'ammonium, après transformation en combinaison de peroxyde.

Maintenant on détermine quelle quantité d'*oxygène* le minium contient de plus que l'oxyde de plomb en calcinant simplement la substance dans un creuset ouvert (les bonnes sortes perdent par calcination 2,4 à 2,6 p. 100 d'oxygène, les mauvaises moins, quelquefois pas plus de 1,3 pour 100) ou plus exactement par la méthode volumétrique. Dans un petit ballon, on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique 0,5 gr. environ de minium, on conduit le chlore qui se dégage ($Pb^2O^3 + 8HCl = 3PbCl^2 + 4H^2O + Cl^2$) dans une solution d'iodure de potassium et on titre la quantité de l'iode séparé avec une solution d'hyposulfite de sodium de richesse connue (voy. p. 486). Il est évident que les résultats obtenus n'ont de valeur que si le minium est pur ou si on connaît sa *teneur en plomb*. Pour déterminer cette dernière, on dissout le minium calciné dans l'acide azotique et on précipite le plomb par l'acide sulfurique en présence d'alcool. On peut se servir du liquide filtré pour le dosage du cuivre et du fer.

Peroxyde de plomb. — Le dosage du *plomb* et celui de l'*oxygène* (de la quantité que la combinaison contient en plus de celle qui est nécessaire pour la formation d'oxyde de plomb) sont effectués exactement comme il a été dit pour le minium.

Chromates de plomb : jaune de chrome, rouge de chrome et orange de chrome. — On fait bouillir le chromate en poudre avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool jusqu'à décomposition complète, on étend après le refroidissement avec de l'alcool concentré, on jette sur un filtre desséché à 120° et taré, afin de séparer le *chlorure de plomb* précipité, on lave à l'alcool et on pèse après des-

siccation à 120°. Du liquide filtré on précipite par l'hydroxyde d'ammonium (en excès aussi faible que possible) et un peu d'hydrosulfure d'ammonium le *chrome* sous forme d'hydroxyde, qu'on lave bien, dessèche et transforme en oxyde de chrome par chauffage au rouge intense. Si le liquide filtré est coloré en violet, on extrait la petite quantité de chrome restée en solution en faisant bouillir pendant longtemps la liqueur ou l'évaporant à siccité et calcinant le résidu.

Ordinairement, le dosage de l'*acide chromique* offre seul de l'importance ; on peut l'effectuer facilement et exactement par voie volumétrique. On chauffe à l'ébullition dans un petit ballon, avec de l'acide chlorhydrique, 0,5 gr. environ de la substance, on conduit le chlore qui se dégage ($2\text{CrO}_3 + 12\text{HCl} = \text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl}$) dans une solution d'iodure de potassium et l'on dose le chlore séparé au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium (voy. p. 486).

Les *substances étrangères* que l'on rencontre le plus fréquemment dans le chromate de plomb sont les suivantes : spath pesant, sulfate de plomb, gypse, craie et argile. Si l'on fait bouillir la poudre avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool et si, une fois la décomposition achevée, on étend avec de l'eau bouillante, le spath pesant et l'argile restent entièrement, tandis que le sulfate de plomb et le gypse ne restent que s'ils sont en quantité assez grande; ces corps peuvent être séparés comme on le sait.

La *craie* se dissout complètement; on la reconnaît à l'effervescence qui se produit lorsqu'on arrose la substance avec de l'acide chlorhydrique. Dans la solution on recherche, après la précipitation de l'oxyde de chrome par l'hydroxyde d'ammonium, l'*acide sulfurique* au moyen du chlorure de baryum (lorsqu'il n'y a que de petites quantités d'acide sulfurique, la dissolution de la substance et la réduction de l'acide chromique par une longue ébullition doivent être effectuées sans addition d'alcool) et la chaux, après neutralisation par l'hydroxyde d'ammonium, au moyen de l'oxalate d'ammonium.

S'il s'agit de déterminer dans l'orange ou dans le rouge de chrome la quantité de l'*oxyde de plomb basique*, on traite la substance par l'acide acétique, qui dissout l'oxyde de plomb basique en laissant le chromate de plomb normal et on pèse le résidu après dessiccation ou on dose le plomb dissous.

Un grand nombre des *couleurs vertes* qui se rencontrent dans le commerce se composent d'un mélange de jaune de chrome avec des couleurs bleues, le plus souvent avec du bleu de Berlin (quelquefois aussi avec de l'outremer et des combinaisons de cuivre). La nature d'un pareil mélange peut généralement être reconnue aux réactions qu'il produit en présence des acides et des alcalis. Le mélange de jaune de chrome et de bleu de Berlin reste inaltéré au contact de l'acide chlorhydrique froid, il bleuit par ébullition avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, et il devient jaune ou rouge, même à froid, lorsqu'on l'arrose avec de l'hydroxyde de potassium. Traité par l'acide chlorhydrique, le mélange de jaune de chrome et d'outremer devient noir, à l'ébullition il dégage de l'hydrogène sulfuré, mais il n'est pas altéré par l'hydroxyde de potassium.

Les combinaisons de cuivre sont faciles à reconnaître : le traitement par l'acide chlorhydrique laisse du chromate de plomb jaune et l'on obtient une solution verte, offrant les réactions du cuivre.

Réactions sur la fibre. — Le jaune de chrome résiste assez bien aux bains de

savon, mais il devient peu à peu plus orangé ; l'acide azotique étendu le décolore ; l'ammoniaque l'enlève et le rend plus jaune orangé. Dans la cendre du tissu teint on peut découvrir du plomb.

Outremer (bleu). *Matière première.* — Le *silicate d'aluminium* (argile, kaolin) ne doit pas contenir plus de 1 pour 100 de fer. Le *sulfate* doit être calciné, il ne doit contenir ni acide libre, ni fer, ni sulfate de plomb. Le *carbonate de sodium* doit avoir un degré élevé.

*Produit*¹. — On distingue les différents outremer : 1° d'après leurs *nuances*, en : *a.* Outremer à feu *bleu pur* ; *b.* Outremer à feu *rouge* ; *c.* Outremer à feu *bleu vert* ; 2° d'après leur *teneur en acide silicique* : en *a.* Outremer *pauvres en acide silicique*, de nuance claire bleu pur, facilement décomposables par la solution d'alun ; *b.* Outremer *riches en acide silicique*, de nuance rougeâtre, indécomposables par la solution d'alun étendue et par les sels à réaction acide.

Altérations. — La pureté de l'outremer peut être altérée par des substances *minérales* comme le sulfate de baryum, le gypse, etc., ou par des matières *organiques*, comme la glycérine et le sirop. On reconnaît la glycérine à l'odeur d'acroléine que l'outremer dégage lorsqu'on le chauffe ; le sucre peut être découvert dans l'extrait aqueux.

Action des réactifs. — L'*acide chlorhydrique* détruit la matière colorante en dégageant de l'hydrogène sulfuré ; l'hydroxyde de sodium ne donne lieu à aucune altération. Les outremer bleu pur et verdâtre sont décomposés par la *solution d'alun*.

Pureté de la nuance. — Elle est déterminée par comparaison. Sur un outremer type étendu sur une feuille de papier blanc on dépose au milieu de celle-ci une petite quantité d'un autre outremer et on aplatit le tout à l'aide d'un disque de verre. Si, avec des échantillons ayant beaucoup de ressemblance, on n'arrive pas à trouver de différence entre les deux échantillons, on répète l'expérience en sens inverse.

Richesse de la nuance. — Elle dépend de la nature de l'outremer, de l'intensité de la coloration et notamment du degré de finesse du grain. Pour déterminer la richesse de la nuance, on mélange une quantité pesée d'outremer avec différents corps blancs (albâtre gypseuse, sulfate de baryum, craie léviguée, céruse, etc.) et l'on recherche quelle quantité de ces corps il faut mélanger à l'outremer pour arriver à une nuance bleu clair déterminée.

Finesse. — La finesse est une qualité très importante pour que la couleur puisse être employée dans l'impression des tissus. Les poudres grossières se déposent plus facilement au fond du mélange de la matière colorante avec la solution d'albumine, etc., et elles attaquent plus facilement les râcles des machines à imprimer. La finesse s'apprécie en frottant la substance entre les doigts. Si l'on mélange une certaine quantité d'outremer avec de l'eau dans une éprouvette et si après avoir agité avec soin on laisse reposer, il faut d'autant plus de temps pour qu'il se forme un dépôt et que le liquide s'éclaircisse que l'outremer essayé est plus fin.

Essai par impression et stabilité. — Le moyen le plus sûr pour se rendre

¹ Voy. BOLLEY, *Manuel d'essais*, 2^e édit. française, p. 621.

compte de la qualité d'un outremer consiste à effectuer des essais d'impression, qui permettent en même temps de déterminer la stabilité de la couleur. Il y a des outremer qui, mélangés avec la solution d'albumine, éprouvent, en été notamment, une décomposition rapide; il se produit, en même temps qu'un dégagement d'hydrogène sulfuré, une masse épaisse qui ne peut pas être employée pour l'impression.

Essai de l'inaltérabilité au contact des solutions d'alun. — Dans un tube à essais on introduit 0,05 gr. d'outremer et on verse par dessus un volume mesuré d'une solution d'alun saturée à froid, puis on agite fréquemment. On juge de la qualité de la couleur d'après le temps qui est nécessaire pour sa décomposition.

On détermine au moyen d'essais effectués en petit la *quantité de gélatine* qu'il est nécessaire d'ajouter à l'outremer pour qu'il puisse servir comme couleur de peintre; on opère de même pour déterminer la facilité plus ou moins grande avec laquelle l'outremer peut être *satiné*.

Réactions sur la fibre. — La matière colorante est décomposée par l'*acide chlorhydrique étendu* avec dégagement d'hydrogène sulfuré. L'*hydroxyde de sodium* ne donne lieu à aucune altération.

Vert de chrome ou vert de Guignet. — Il est dissous par l'acide chlorhydrique et la solution qui en résulte est verte; l'hydroxyde de sodium ne l'altère pas et il en est de même de la calcination. Lorsque la matière doit être employée pour l'impression des tissus, le *degré de finesse* offre surtout de l'importance. Plus le grain est grossier, plus rapidement la substance se sépare des couleurs dans la préparation desquelles on la fait entrer. Pour essayer le vert destiné à l'impression on fait avec lui des expériences d'impression. Les tissus imprimés avec l'oxyde de chrome laissent lorsqu'on les incinère un résidu vert, qui, fondu avec un peu de salpêtre, fournit une masse jaune soluble dans l'eau. Si l'on mélange avec de l'acétate de plomb la solution de cette masse acidifiée par un peu d'acide acétique, il se forme un précipité jaune.

Bleu de Berlin. — Les sortes inférieures sont souvent mélangées avec du spath pesant, de la céruse, de la craie, de l'argile, de l'amidon, etc. — La couleur est décomposée par l'hydroxyde de sodium; il se produit un résidu brunâtre et une solution jaunâtre (contenant du ferrocyanure de sodium). Il verdit lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique et il finit par se dissoudre en donnant une liqueur jaune que l'eau ramène au bleu.

Réactions sur la fibre. — Les acides étendus sont sans action. L'hydroxyde de sodium jaunît peu à peu la couleur et il entre en solution du ferrocyanure de sodium, que l'on reconnaît à l'aide des réactifs ordinaires.

Blanc de zinc. — Le blanc de zinc pur se dissout dans l'acide chlorhydrique sans résidu; s'il reste un résidu, cela indique que la couleur a été mélangée avec du spath pesant, du gypse ou de l'argile, dont la quantité peut être facilement déterminée par pesée; s'il y a du *gypse* et si l'on veut en connaître la quantité, il faut aussi déterminer la portion de gypse qui est entrée en solution; il suffit pour cela de sursaturer par l'hydroxyde d'ammonium et de précipiter par l'oxalate d'ammonium; on détermine de la même manière la proportion de la *craie*.

b. MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES DÉRIVÉES DE LA HOUILLE.

Distillation du goudron.

On essaie aussi bien la *matière première*, le goudron de houille des fabriques de gaz, que le *produit*. Pendant la *fabrication*, on surveille la distillation en examinant les propriétés du produit distillé.

Matière première : goudron. — L'essai du goudron consiste essentiellement en différentes distillations, que l'on exécute après séparation préalable de l'eau.

Séparation de l'eau. — On laisse reposer pendant longtemps une quantité déterminée de goudron; l'eau ammoniacale se sépare en majeure partie et on peut alors l'enlever pour la mesurer ou la peser. Si c'est nécessaire, on dose par un titrage alcalimétrique l'ammoniaque contenue dans l'eau.

Distillation. — On soumet à la distillation dans un vase approprié 20 à 25 kgr. de goudron. On peut se servir pour cette opération d'une cornue cylindrique et verticale en fer forgé ayant environ 60 cm. de hauteur et 38 à 40 cm. de diamètre, qui est disposée dans un fourneau et que l'on peut fermer avec un couvercle en fer, sur le milieu duquel on adapte, pour la sortie des vapeurs, un tuyau de même métal, que l'on fait communiquer avec un tube réfrigérant. Les réfrigérants en forme de serpentín doivent être rejetés parce qu'ils sont difficiles à nettoyer. Lorsque le goudron a été versé dans la cornue, on met le couvercle en place, on bouche les joints avec de l'argile et on commence à chauffer. On entretient un feu doux. Il distille d'abord de l'eau avec des hydrocarbures (*premier produit*). Tant qu'il passe de l'eau, il faut conduire le chauffage avec beaucoup de précaution, parce que, sans cela, la matière se boursoufflerait très fortement et pourrait pénétrer dans le tuyau abducteur. Dès qu'il ne passe plus d'eau, on change le récipient, afin de recueillir à part les *huiles légères* (plus légères que l'eau). De temps en temps on détermine le poids spécifique du produit distillé, c'est-à-dire qu'on en laisse tomber un échantillon dans l'eau et qu'on observe si les huiles flottent à la surface ou tombent au fond. Si c'est ce dernier cas qui se présente, on change de nouveau le récipient, et maintenant ce sont les *huiles lourdes* qui distillent. Lorsque les produits de la distillation prennent en se refroidissant la consistance du beurre, il ne faut plus refroidir parce que les tubes abducteurs pourraient se boucher; vers la fin de la distillation, le tube abducteur doit même être assez chaud, ce qui, lorsque l'opération est bien dirigée, arrive sans qu'on soit obligé de chauffer plus fortement. Si, par suite d'un chauffage insuffisant, la distillation devient languissante, le tube abducteur se refroidit et si alors il s'y dépose des hydrocarbures solides, il faut alimenter le réfrigérant avec de l'eau chaude. Les produits qui à froid prennent la consistance du beurre doivent aussi être recueillis séparément. Suivant les circonstances, on pousse la distillation jusqu'à ce que le résidu contenu dans la cornue se soit transformé en *brai liquide* ou *asphalte*, en *brai gras* ou en *coke*. On en détermine alors le poids.

Le *premier produit* est séparé de l'eau qu'il renferme et réuni aux huiles

légères. L'eau peut être mesurée ou pesée et sa teneur en ammoniaque déterminée par un essai alcalimétrique.

Les *huiles légères* sont distillées dans une cornue en cuivre ou en verre et ensuite traitées par l'acide sulfurique. On les mélange avec 5 pour 100 de leur poids d'acide sulfurique anglais, on agite bien et on laisse reposer. On élimine le liquide acide de couleur sale aussi complètement que possible et on mélange les huiles avec 2 pour 100 d'une solution d'hydroxyde de sodium à 40° B. On siphonne la solution alcaline et on lave les huiles plusieurs fois avec de l'eau. On réunit les eaux de lavage avec le premier liquide alcalin et on s'en sert pour la séparation du phénol (voy. plus loin). On distille les huiles ainsi purifiées dans une cornue en cuivre, en verre ou en fer, dans laquelle plonge un thermomètre. On mesure les produits qui distillent entre certaines limites de température (par exemple de 10 en 10°). Les huiles distillent depuis 60 jusqu'à 200° environ. Ce qui passe ensuite est réuni aux huiles lourdes. Les produits distillés sont désignés d'après leur titre. Un benzol à 90°, par exemple, est une huile dont il passera à la distillation jusqu'à 100° 90 pour 100.

Les *huiles lourdes* sont traitées comme les huiles légères par l'acide sulfurique (10 pour 100 de leur poids) et la solution d'hydroxyde de sodium (6 pour 100) et ensuite soumises à la distillation fractionnée. Les fractions qui passent entre 215 et 250° contiennent surtout de la *naphthaline* et par suite se solidifient par le refroidissement, celles qui distillent entre 290 et 320° se composent en majeure partie d'anthracène. Ces produits sont réunis aux dernières portions de la première distillation qui prennent en se solidifiant une consistance butyreuse et elles servent pour la séparation de l'*anthracène brut*. On dépouille des huiles qui y sont mélangées à l'aide d'une pression énergique effectuée d'abord à la température ordinaire, et ensuite à 40° environ. Cela fait, on les lave plusieurs fois avec de la ligroïne froide, on presse de nouveau et on élimine le reste de la ligroïne, qui y adhère opiniâtrément, par chauffage au bain-marie.

Les *extraits alcalins* obtenus lors de la purification sont mélangés avec de l'acide chlorhydrique et les huiles séparées sont purifiées par distillation fractionnée, ou si c'est nécessaire au moyen de plusieurs traitements par les alcalis, suivis d'une distillation. Finalement, on mesure les produits qui passent aux différentes températures.

Fabrication. — Pendant le cours de la fabrication on a à déterminer le *poids spécifique* des liquides qui passent à la distillation en procédant comme il a été indiqué précédemment ou bien à l'aide d'un aréomètre. Généralement, l'aspect, l'odeur, etc., des produits distillés permettent de reconnaître à quelle phase de l'opération on est arrivé.

Produit. — Comme dans la fabrication, on fait des essais par *distillation fractionnée*, etc. On a pour le phénol et l'anthracène des méthodes d'essai spéciales.

Phénol. — Le phénol (acide phénique) se rencontre dans le commerce sous forme de cristaux blancs ou rougeâtres ou sous forme d'un liquide huileux; il doit se dissoudre dans 20 fois environ son poids d'eau et complètement dans les solutions d'hydroxyde de sodium ou de potassium (les huiles de goudron neutres restent non dissoutes).

Sur cette propriété repose la *détermination de la valeur* du phénol. Dans une

éprouvette graduée de 200 C. C. de capacité, on verse une quantité mesurée ou pesée de phénol et une solution d'hydroxyde de sodium. On ferme l'éprouvette avec un bouchon et on agite. Le phénol entre en dissolution; après un long repos, on peut déterminer par une simple lecture la quantité des substances étrangères non dissoutes. — Une autre méthode est basée sur la transformation du phénol (au moyen d'un excès d'eau de brome) en tribromophénol. On procède de la manière suivante, d'après les indications de *Koppenschaar* : On dissout dans 1 litre d'eau 4 gr. de phénol; si le phénol contient beaucoup d'hydrocarbures, on emploie de l'eau chaude pour préparer la solution et l'on filtre, si c'est nécessaire, pour obtenir une liqueur limpide. Dans un ballon de 500 C. C. de capacité et muni d'un bouchon, on introduit ensuite 25 C. C. de cette solution, on remplit jusqu'à la marque avec de l'eau de brome, dont la teneur a été déterminée par titrage à l'aide d'hyposulfite de sodium, on ferme le ballon et on agite pendant quelque temps. (L'eau de brome doit être préparée de façon que la quantité employée renferme plus de brome qu'il n'en faut pour transformer le phénol en tribromophénol.) Au bout de quelque temps, on titre comme à l'ordinaire l'excès de brome par l'hyposulfite de sodium, après addition de solution d'iodure de potassium. A la place de l'eau de brome, on peut aussi employer une solution de bromure et de bromate de sodium (dans la proportion de 5NaBr pour NaBrO₂); dans ce cas, on ajoute encore, après avoir mélangé la solution saline avec la solution de phénol, un peu d'acide chlorhydrique afin de mettre le brome en liberté.

Anthracène brut. — On détermine la teneur en *anthracène pur* (C¹⁴H¹⁰) d'après la quantité de l'antraquinone (C¹⁴H⁸O²) produite par oxydation au moyen d'acide chromique. Mais l'analyse de l'anthracène est toujours une opération délicate; en présence du prix élevé de ce produit, le vendeur et l'acheteur devront toujours être d'accord au sujet de la manière dont seront effectuées les différentes opérations nécessaires pour la détermination de la valeur.

Dans un ballon de 500 C. C. environ de capacité et muni d'un réfrigérant disposé pour le retour des vapeurs condensées, on chauffe à l'ébullition 1 gr. d'anthracène avec 45 C. C. d'acide acétique cristallisable. Au bout de deux heures, on mélange goutte à goutte le liquide bouillant avec une solution de 50 gr. d'acide chromique dans 20 C. C. d'acide acétique étendu (composé à parties égales d'acide acétique et d'eau). Bien qu'un excès d'acide chromique soit nécessaire, on emploie rarement la quantité indiquée; on fait couler le liquide oxydant jusqu'à ce que la couleur de la masse en réaction indique nettement qu'il y en a un excès. On chauffe ensuite pendant trois heures, puis on laisse reposer pendant douze heures, enfin on ajoute 400 C. C. d'eau froide et on laisse encore reposer pendant trois heures. On rassemble sur un filtre l'antraquinone séparée, on lave d'abord avec de l'eau chaude, puis avec une lessive de potasse étendue et enfin avec de l'eau bouillante. A l'aide de la fiole à jet, on fait tomber avec soin le précipité du filtre dans une petite capsule en porcelaine ou un verre de montre et on le dessèche à 100°; dans cette capsule, on chauffe ensuite l'antraquinone à 100° pendant dix minutes avec dix fois son poids d'acide sulfurique contenant de l'anhydride libre. La solution obtenue est abandonnée dans le même vase pendant douze heures, dans un lieu humide, et ensuite mélangée avec 500 C. C. d'eau. On porte sur un filtre l'antraquinone séparée et on la lave d'abord avec de

l'eau chaude, puis avec une solution de potasse étendue bouillante et enfin avec de l'eau distillée, après quoi on dessèche l'antraquinone à 100° dans un creuset en porcelaine et on pèse, puis on chauffe le creuset jusqu'à ce que toute l'antraquinone soit volatilisée et on détermine le poids du creuset. La différence entre la première et la seconde pesée correspond à la quantité d'antraquinone qui a été formée aux dépens de 1 gr. d'anthracène brut. Les substances minérales qui pourraient se trouver mélangées avec ce dernier restent dans le creuset.

L'antraquinone pure n'est pas attaquée par oxydation en solution acétique; elle se dissout dans l'acide sulfurique fumant avec une couleur rouge jaune (s'il se produit une solution foncée, brun noir, c'est que l'antraquinone renferme des substances étrangères). Lorsqu'on fait bouillir une solution de l'antraquinone avec une lessive de soude, on doit obtenir par filtration un liquide coloré tout au plus en jaunâtre faible, qui ne sépare pas des flocons lorsqu'on y ajoute des acides.

Couleurs d'aniline.

Fuchsine. — On essaie les *matières premières*, l'huile d'aniline, l'acide arsénique ou la nitrobenzine et le *produit*. Pendant la *fabrication* on essaie la fuchsine brute et les solutions colorées.

Matières premières. — *Huile d'aniline.* — L'huile d'aniline se compose d'un mélange d'aniline, d'orthotoluidine et de paratoluidine; elle peut en outre contenir de petites quantités des homologues supérieurs (xylidine, etc.), de nitrobenzol, d'hydrocarbures et d'eau. On essaie : *a.* avec l'acide *chlorhydrique* étendu : les composés nitrés et les hydrocarbures restent non dissous; *b.* par détermination du *poids spécifique* : l'huile riche en toluidine est plus légère que celle qui est riche en aniline; cependant il ne faut pas oublier qu'une grande teneur en hydrocarbures abaisse également le poids spécifique; *c.* par *distillation fractionnée* : 100 C. G. de l'huile d'aniline sont chauffés dans une cornue tubulée munie d'un thermomètre et d'un réfrigérant de *Liebig*; pour recueillir le produit de la distillation on se sert d'un certain nombre de petites éprouvettes étroites divisées en centimètres cubes ou mieux en dixièmes de centimètres cubes; ces éprouvettes sont réunies sur un support convenablement disposé. On chauffe peu à peu l'ébullition et l'on note les quantités qui passent aux différentes températures. Dans les portions qui distillent en premier lieu se trouve l'eau, qui peut être mesurée dans la première éprouvette ¹.

Acide arsénique. — Cet acide est ordinairement employé sous forme sirupeuse avec environ 75 pour 100 As²O⁵. A l'aide d'un aréomètre, on détermine son *poids spécifique* et avec de l'indigo et de l'acide sulfurique ou d'une autre manière on recherche la présence de l'acide azotique.

Nitrobenzol. — On l'essaie par *distillation fractionnée* comme l'huile d'aniline. Mais comme lorsqu'on chauffe trop fortement les vapeurs font facilement explosion, il faut, surtout vers la fin, conduire la distillation avec beaucoup de soin. On détermine en outre le *poids spécifique*.

Fabrication. — *Marche de l'opération.* — On suit la marche de l'opération en

¹ [La distillation fractionnée de l'huile d'aniline peut également être effectuée dans l'appareil de *Regnault*, décrit et figuré page 131].

prélevant de temps en temps des échantillons et observant la quantité d'aniline qui distille. Un échantillon pris à l'aide d'une tige de fer doit en se refroidissant devenir cassant et prendre une couleur bronze.

Fuchsine brute. — On détermine sa teneur en matières colorantes utilisables (fuchsine, phosphine), ce qui peut être effectué de différentes manières.

a. On fait bouillir un échantillon avec 10 parties d'eau environ, on filtre et on répète cette opération deux fois avec le résidu. En faisant bouillir les liquides filtrés réunis avec un poids de sel marin égal à celui de l'échantillon pris pour l'essai, on produit du chlorhydrate de rosaniline, auquel on enlève presque complètement le sel marin en saturant la solution avec du chlorure de sodium. Après refroidissement de la solution, la fuchsine séparée est rassemblée sur un filtre et ensuite bouillie avec de l'eau neutre ou très légèrement alcaline. On filtre la solution, on l'acidifie faiblement et on la mélange avec 1 à 2 pour 100 de sel marin. La fuchsine cristallise et on peut la peser. On essaye ensuite son pouvoir colorant par teinture d'épreuve.

b. On fait bouillir pendant quelque temps 5 gr. environ de fuchsine brute avec à peu près 500 C. C. d'un lait de chaux étendu, on laisse la solution s'éclaircir sur un bain-marie, puis avec une pipette, on en prend 50 C. C., qu'on neutralise exactement avec de l'acide acétique; on fait avec ce liquide des essais par teinture d'épreuve. D'après la nuance obtenue, on est aussi renseigné sur la présence ou l'absence de phosphine.

Produit : Fuchsine. — La fuchsine du commerce est en cristaux à éclat métallique vert, qui doivent se dissoudre dans l'eau et l'alcool en donnant des solutions limpides colorées en rouge; les éléments étrangers résineux ne sont pas dissous par l'eau. Les solutions sont colorées en jaune par les acides; les alcalis les décolorent, en séparant la base colorée (rosaniline). On découvre les substances minérales étrangères par incinération. Le pouvoir colorant est déterminé par des expériences de teinture comparatives.

Réactions sur la fibre. — La matière colorante est enlevée de la fibre par ébullition avec une solution de savon; une solution à parties égales d'acide chlorhydrique, de sel d'étain et d'eau la décolore; son extrait aqueux est décoloré par l'acide chlorhydrique et par l'ammoniaque; la laine est teinte en rouge dans une solution décolorée par l'ammoniaque.

Fuchsine acide (sel de sodium des acides sulfoconjugués de la rosaniline). — Elle se dissout dans l'eau avec une couleur rouge. Les alcalis décolorent les solutions; mais il ne se produit pas de précipité. La solution alcaline incolore est ramenée au rouge même par l'acide carbonique. La matière colorante n'est pas enlevée par la laine de sa solution ammoniacale.

Safranin. — *Matière première : huile d'aniline.* — Elle doit contenir beaucoup de pseudotoluidine (environ 70 pour 100); voyez *Fuchsine*.

Produit : safranin. — La safranin se rencontre dans le commerce sous forme d'une poudre rouge brun. Si l'on ajoute de l'acide sulfurique à une solution aqueuse de la matière colorante, la liqueur devient d'abord violette, et, si l'on verse une plus grande quantité d'acide, elle passe au bleu, au vert bleu et enfin au vert clair. En ajoutant de l'eau lentement la couleur de la solution revient au rouge, en passant successivement par le vert bleu, le bleu, etc. — Les

substances étrangères minérales sont déterminées par incinération. Le *pouvoir colorant* est essayé par teinture d'épreuve.

Réactions sur la fibre. — L'alcool dissout la matière colorante en donnant une liqueur avec fluorescence verte. L'extrait aqueux n'est pas fluorescent; l'addition de l'acide chlorhydrique produit une coloration violette ou bleue. La solution fortement ammoniacale peut être décolorée avec de la laine.

Matières colorantes azoïques. — Sous cette dénomination on comprend un grand nombre de matières colorantes jaunes, rouges ou brunes, que l'on rencontre dans le commerce sous les noms de chrysoïdine, de tropéoline, de ponceau, d'écarlate, etc. Les suivantes sont surtout dignes d'attention :

Chrysoïdine (chlorhydrate d'amidoazobenzol). — C'est une matière colorante jaune dont la solution aqueuse devient rouge lorsqu'on y ajoute beaucoup d'acide chlorhydrique; l'ammoniaque et la lessive de soude produisent un précipité jaune, l'acide sulfurique concentré donne une solution jaune.

Jaune acide (sel alcalin sulfoconjugué d'amidoazobenzol). — La solution aqueuse est rougie par l'acide chlorhydrique; l'ammoniaque et la lessive de soude ne produisent ni précipitation ni changement de couleur; l'acide sulfurique concentré dissout la matière colorante en donnant une liqueur jaune.

Orangé Poirrier n° 2 (sels alcalins sulfoconjugués de diazobenzol et de β -naphthol). — La solution aqueuse est précipitée en jaune par l'acide chlorhydrique, une grande quantité de celui-ci produit une coloration rouge, la lessive de soude la fait virer au brun rouge, l'ammoniaque produit le même effet, l'acide sulfurique dissout la matière colorante en donnant une liqueur rouge.

Tropéoline OO (Witt), orangé d'aniline N extra (Bindschedler et Busch); sel de potassium sulfoconjugué de phénylamidoazobenzol. — C'est une couleur jaune, dont la solution aqueuse est précipitée en violet rouge par l'acide chlorhydrique et en jaune par la lessive de soude; l'acide sulfurique concentré la dissout en donnant une liqueur violet rouge.

Roccelline (sel alcalin sulfoconjugué de diazonaphtaline et de naphthol). — Matière rouge dont la solution est précipitée en jaune par l'acide chlorhydrique et colorée en rouge violet par la lessive de soude; l'acide sulfurique concentré la dissout en donnant une liqueur violet pur.

Xylidine-ponceau (Ponceau R, 2 R, *Meister, Lucius et Brüning*). Sel de sodium bisulfoconjugué de diazoxylol et de β -naphthol. — Matière colorante rouge dont la solution aqueuse n'est pas altérée par les acides, mais colorée en rouge jaune par la lessive de soude; l'acide sulfurique concentré dissout la couleur en donnant une liqueur rouge jaune.

La *Coccinine* présente les mêmes réactions que la xylidine-ponceau.

Bordeaux (sel de sodium bisulfoconjugué de diazonaphtaline et de β -naphthol). — Couleur rouge violet dont la solution aqueuse est à peine altérée par les acides; la lessive de soude la précipite en rouge; l'acide sulfurique concentré la dissout en donnant une liqueur bleu pur.

Ecarlate 3 B (Bayer), écarlate de Biebrich (sel de sodium sulfoconjugué de diazobenzol et de β -naphthol). — Couleur rouge dont la solution aqueuse est précipitée par l'acide chlorhydrique, ainsi que par la lessive de soude, qui y pro-

duit un dépôt gélatineux; l'acide sulfurique la dissout avec une belle couleur verte.

Les couleurs azoïques sont enlevées de la fibre par ébullition avec une solution de savon, ainsi qu'avec l'ammoniaque, l'alcool et l'acide acétique. Elles sont très solides à la lumière; le pouvoir colorant est essayé par teinture d'épreuve.

Bleu d'aniline. — **Matières premières.** *Rosaniline.* — Elle doit être pure (à reflet bleu) et exempte d'arsenic.

Aniline. — On l'essaie par distillation (voy. Fuchsine). Elle doit distiller presque entièrement entre 180 et 182°,5.

Acétates et benzoates. — Ils doivent être purs et employés secs.

Fabrication. — On prélève de temps en temps des échantillons de la masse en réaction, afin d'observer sa *couleur*. La réaction est à son terme lorsque deux échantillons prélevés à quelques minutes d'intervalle offrent le même aspect. On fait alors bouillir 0,5 à 1 gr. de la masse avec un poids égal d'acide acétique et une quantité mesurée d'alcool. En comparant la solution obtenue avec une liqueur normale, qui a été préparée en dissolvant un bleu pur dans l'alcool, on peut se rendre compte de la *teneur en matière colorante* du produit brut. — Dans la *préparation des bleus solubles dans l'eau* (acides sulfoconjugués), on suit également les progrès de la transformation en prenant des échantillons et observant la manière dont ceux-ci se comportent avec l'eau.

Produit. — Le *bleu de rosaniline* (bleu de Lyon) est insoluble dans l'eau; il se dissout au contraire dans l'alcool en donnant une liqueur bleue. Les acides chlorhydrique et azotique produisent dans cette solution des précipités bleus; l'hydroxyde de sodium et l'ammoniaque donnent des précipités bleu foncé, mais à l'ébullition ils décolorent la solution. Le sel d'étain donne un précipité bleu.

Bleu soluble dans l'eau (acides sulfoconjugués de la triphénylosaniline ou leurs sels). — L'acide chlorhydrique avive la couleur et produit un précipité bleu (les acides tri et tétrasulfoconjugués sont aussi solubles dans le liquide acide); l'acide azotique donne des précipités bleu foncé ou vert foncé. L'hydroxyde de sodium fait virer la couleur au rouge, et à chaud, de même que l'ammoniaque, il décolore la dissolution. Le sel d'étain donne un précipité bleu, tandis que le chlorure de chaux décolore les solutions. — Les bleus d'aniline solubles dans l'eau sont souvent mélangés avec du *sucre* ou de la *dextrine* et des *substances minérales*. — Le *bleu alcalin* doit se dissoudre complètement lorsqu'on le fait bouillir avec cinq fois son poids d'eau; la solution jetée sur un filtre ne doit pas par conséquent laisser de résidu sur ce dernier; il ne doit pas dégager d'acide carbonique au contact des acides (falsification par le carbonate de sodium), mais la matière colorante doit être presque complètement précipitée.

Teneur en humidité. — On la détermine en pesant le résidu de la dessiccation.

Substances minérales étrangères. — Dans les produits du commerce on trouve souvent de petites quantités de carbonate de sodium, etc., dont la présence doit être regardée comme purement accidentelle. Les sortes inférieures sont au contraire mélangées avec intention avec des quantités assez grandes de sulfate de sodium. En déterminant le poids de la cendre, on est renseigné sur la proportion de ces matières étrangères.

Substances organiques étrangères. — Parmi ces substances nous devons men-

tionner le sucre et la dextrine qui, s'ils sont en grande quantité, se reconnaissent à l'odeur caractéristique que dégage la matière colorante lorsqu'on la brûle; dans beaucoup de cas l'examen au microscope ou à la loupe fournit des indications suffisantes. Si à une solution on enlève aussi complètement que possible la couleur avec de la laine ou de la soie, on peut découvrir et même doser le sucre ou la dextrine dans le liquide dépouillé de la matière colorante.

Pouvoir colorant. — On le détermine par teinture d'épreuve.

Réactions sur la fibre. — La couleur n'est que peu altérée par l'acide chlorhydrique; l'hydroxyde de sodium la fait virer au violet, le chlorure de chaux la détruit peu à peu, tandis que le sel d'étain ne la décolore pas. L'alcool la dissout.

Bleu de diphenylamine. — Il se dissout dans l'eau avec une couleur bleue, l'acide chlorhydrique produit un précipité bleu; l'hydroxyde de sodium rend la solution rouge brun, l'ammoniaque la décolore. Le sel d'étain donne un précipité bleu; le chlorure de chaux le décolore. — Le *pouvoir colorant* est essayé par teinture d'épreuve.

Réactions sur la fibre. — La matière colorante est enlevée de la fibre par la solution de savon; l'ammoniaque la décolore, le lavage fait reparaître la coloration bleue; l'hydroxyde de sodium brunit la fibre, le lavage la ramène au bleuâtre; l'acide chlorhydrique et un mélange à parties égales de sel d'étain, d'eau et d'acide chlorhydrique enlèvent un peu de la couleur en donnant une liqueur bleu verdâtre. Le chlorure de chaux décolore.

Bleu de méthylène. — On le trouve dans le commerce sous forme d'une poudre bleue qui se dissout dans l'eau en donnant une liqueur bleue. De la solution aqueuse la matière colorante est précipitée par le tannin, l'acide acétique dissout le précipité; les acides chlorhydrique et azotique font passer la couleur de la solution au verdâtre; l'hydroxyde de sodium la rend violette et, s'il est ajouté en excès, il précipite la matière colorante; l'ammoniaque ne produit pas de précipité; le sel d'étain précipite en bleu, la solution n'est décolorée qu'à la longue par le chlorure de chaux, mais si l'on chauffe la décoloration est rapide. — On détermine le *pouvoir colorant* par des essais d'impression ou de teinture.

Réactions sur la fibre. — La matière colorante est enlevée à la fibre par le savon; les acides chlorhydrique et acétique la dissolvent en bleu; l'ammoniaque est sans action, tandis que l'hydroxyde de sodium enlève la couleur en donnant une solution bleue ou bleu verdâtre. Un mélange à parties égales d'acide chlorhydrique, de sel d'étain et d'eau dissout la matière colorante et décolore peu à peu complètement la fibre. Le chlorure de chaux ne décolore qu'après un long contact.

Indulines. — On désigne sous ce nom différentes matières colorantes résultant de l'action des amines aromatiques sur les corps amidés azoïques. Elles se dissolvent dans l'eau avec une couleur bleue ou violette. L'ammoniaque et l'hydroxyde de sodium font virer au rougeâtre la couleur de la solution; les acides chlorhydrique et azotique produisent des précipités bleus ou vert bleu, le sel d'étain précipite également la matière colorante, le chlorure de chaux la détruit. On essaie le *pouvoir colorant* par teinture d'épreuve.

Réactions sur la fibre. — La matière colorante est enlevée à la fibre par la solution de savon, qui se colore en rougeâtre ou en violet; l'ammoniaque produit le même effet; la couleur vire au rouge par l'hydroxyde de sodium; l'acide chlorhydrique la bleuit et la dissout avec une couleur bleue ou violette; un mélange de sel d'étain, d'acide chlorhydrique et d'eau dissout la matière colorante en bleu verdâtre; le chlorure de chaux la décolore.

Vert de méthyle. — C'est une combinaison double de pentachlorure de méthylrosaniline et de chlorure de zinc, qui cristallise en beaux cristaux facilement solubles dans l'eau avec une couleur vert bleu. L'acide chlorhydrique fait virer la solution aqueuse au vert jaune, l'hydroxyde de sodium et l'ammoniaque la décolorent. Le sel d'étain fait d'abord passer la solution au vert jaune et ensuite la décolore. Le chlorure de chaux la décolore également. Il est presque insoluble dans l'alcool amylique. On l'essaie par teinture d'épreuve.

Réactions sur la fibre. — L'alcool enlève la couleur à la fibre; l'acide chlorhydrique donne une solution jaune, le tissu jaunit également, mais il reprend sa couleur verte par lavage; l'acide acétique dissout la matière colorante en donnant une solution vert bleu; l'ammoniaque la rend jaune verdâtre.

Vert malachite (*vert solide, vert d'essence d'amandes amères, vert de benzoïle, vert Victoria, vert nouveau, etc.*). — Il se dissout dans l'eau sans résidu avec une couleur vert bleu; l'acide chlorhydrique rend la solution jaune orangé, mais si l'on ajoute beaucoup d'eau elle reprend sa couleur vert bleu; les acides sulfurique et azotique produisent le même effet. La solution est colorée en vert sale par l'hydroxyde de sodium; suivant la dilution, il se produit une solution opalescente ou un précipité vert; si l'on neutralise avec un acide, le liquide redevient vert. L'ammoniaque donne une solution opalescente ou un précipité jaune sale, qui disparaît par neutralisation avec un acide, en même temps qu'il se produit une solution verte. Le sel d'étain donne un précipité vert; le chlorure de chaux décolore immédiatement les solutions. Il est facilement soluble dans l'alcool amylique. On l'essaie par teinture d'épreuve.

Réactions sur la fibre. — La solution de savon enlève la matière colorante en donnant une liqueur bleue. L'hydroxyde de sodium et l'ammoniaque amènent graduellement la décoloration, mais le lavage fait reparaitre la couleur verte. L'acide chlorhydrique ou un mélange à parties égales de sel d'étain, d'acide chlorhydrique et d'eau dissolvent la couleur en produisant des liqueurs jaune orangé, la fibre prend aussi la même couleur, mais le vert reparait par le lavage. La couleur est enlevée par l'acide acétique et la solution est vert bleu; le chlorure de chaux la détruit peu à peu. Les tissus teints avec le vert solide peuvent être chauffés sans que la couleur vire au violet, tandis qu'une étoffe teinte au vert de méthyle devient violette lorsqu'on la touche avec un fer chauffé au-dessus de 120°.

Vert d'Helvétie, vert acide, etc. (acide sulfonique du vert malachite ou du vert à l'essence d'amandes amères). — Il se dissout dans l'eau avec une couleur verte; l'acide chlorhydrique donne une solution jaune orangé ou brun jaune, qui étendue avec de l'eau redevient verte. La solution d'hydroxyde de sodium concentrée produit un précipité blanc, la solution étendue un liquide presque incolore. Le sel d'étain forme un précipité vert; le chlorure de chaux décolore peu à peu.

Réactions sur la fibre. — La matière colorante est enlevée par l'alcool. L'acide chlorhydrique rend la couleur jaune vert sale, mais le lavage à l'eau rétablit la coloration primitive; l'hydroxyde de sodium et l'ammoniaque la détruisent. Un mélange à parties égales d'acide chlorhydrique, de sel d'étain et d'eau fait passer la couleur au jaune orangé, mais elle redevient verte par lavage à l'eau.

Violet de méthylaniline (violet de méthyle, violet de Paris).

Matières premières. — *Aniline*, voy. Fuchsine.

Esprit-de-bois. — C'est un mélange de différents corps, parmi lesquels l'alcool méthylique, l'acétate de méthyle et l'acétone peuvent se trouver en grande quantité. L'esprit-de-bois destiné à la fabrication du violet de méthyle doit être aussi pur que possible, il ne doit contenir ni acides, ni éthers, ni acétone, etc., et il doit avoir un poids spécifique compris entre 0,815 et 0,820, ce qui correspond à une teneur de 98 à 99 pour 100 en volume en alcool méthylique (CH³OH). Relativement à son essai, voyez page 958.

Méthylaniline. — Elle renferme surtout la base essentielle pour la formation de la couleur, la méthylaniline, avec de la monométhylaniline, de l'aniline, de la toluidine, des toluidines méthylées et même des homologues supérieurs, et elle doit avoir un poids spécifique de 0,9600 à 0,9610. La méthylaniline est essayée par distillation (comme l'aniline, voy. p. 1035).

Recherche de l'aniline. — On mélange 5 C. C. environ de méthylaniline avec une goutte d'acide sulfurique concentré et l'on agite vivement. Des traces d'aniline donnent un précipité cristallin.

Recherche de la monométhylaniline. — On mélange une quantité pesée de méthylaniline avec de l'anhydride acétique; la monométhylaniline se transforme en méthylacétanilide, que l'on peut séparer par distillation de la diméthylaniline. On pèse la combinaison acétique cristallisée.

Si la méthylaniline à essayer ne contient pas d'aniline, on peut effectuer, de la manière suivante, un *dosage approximatif*, qui est suffisant pour beaucoup de cas. Dans un petit tube à essais on mélange 10 C. C. de méthylaniline et 5 C. C. d'anhydride acétique (à la même température); on détermine l'élévation de température qui en résulte. La moitié des degrés correspondant à l'augmentation de température indique approximativement la teneur centésimale en monométhylaniline.

Suivant *E. Noeltig* et *J. Boas Boasson*, on dissout 1 gr. de méthylaniline dans un excès d'acide chlorhydrique étendu, on ajoute quelques gouttes de solution d'azotite de sodium, on agite avec de l'éther, on dessèche l'extrait étheré avec du chlorure de calcium et on évapore sur un verre de montre. La méthylphénylnitrosamine produite aux dépens de la monométhylaniline reste sous forme de gouttelettes huileuses jaunâtres et peut être pesée.

D'ailleurs, on se rend compte de la qualité de la méthylaniline par des *expériences d'oxydation*.

Produit : *Violet de méthyle.* — Il se rencontre dans le commerce en morceaux, en poudre ou en cristaux à éclat métallique et il se dissout dans l'eau avec une couleur violette. L'acide chlorhydrique rend la solution verte et dichromatique; l'hydroxyde de sodium produit un précipité violet brun ou

violet bleu; la solution se décolore par ébullition; l'ammoniaque la rend plus claire et donne un précipité lilas; avec le sel d'étain il se forme un précipité violet bleu; le chlorure de chaux décolore peu à peu les solutions. — On essaye par teinture d'épreuve.

Réactions sur la fibre. — La couleur est enlevée à la fibre par ébullition avec de l'eau; l'acide chlorhydrique la dissout en jaune, le tissu devient vert jaunâtre ou jaune, le lavage à l'eau ramène le violet; un mélange à parties égales de sel d'étain, d'acide chlorhydrique et d'eau produit le même effet que l'acide chlorhydrique; l'ammoniaque n'altère pas la couleur.

Noir d'aniline. — Le noir d'aniline doit être préparé avec de l'aniline aussi pure que possible (exempte de ses homologues) et il ne doit pas contenir d'acide libre. Le mieux est d'en faire l'essai par une expérience d'oxydation.

Réactions sur la fibre. — Les acides font passer la couleur au vert; un traitement par le savon ou les alcalis fait réparaître la couleur noire.

Couleurs de phénol.

Acide picrique : *Matières premières.* — Phénol; voy. pour son essai, page 1033.

Produit : Acide picrique. — Il est en lamelles cristallines jaunes complètement solubles dans l'eau pure ou acidifiée. — L'acide picrique est souvent mélangé avec des *substances étrangères*: corps résineux, acide oxalique, salpêtre, sel de Glauber, sucre, etc., qui proviennent du mode de préparation ou qui ont été ajoutées avec intention. Les *substances résineuses* restent non dissoutes lorsqu'on traite le produit par de l'eau légèrement acidifiée. On découvre l'*acide oxalique* par les procédés ordinaires; le *salpêtre* et le *sel de Glauber* restent comme résidu du traitement par l'alcool bouillant. Pour trouver le *sucre*, on dissout la substance dans l'eau, on sature par le carbonate de potassium, on évapore à siccité au bain-marie et l'on dissout le sucre dans l'alcool bouillant. La couleur est essayée par teinture d'épreuve.

Réactions sur la fibre. — La couleur est dissoute avec une couleur jaune par l'eau, la solution de savon ou l'ammoniaque. En chauffant avec de l'eau et du cyanure de potassium il se produit une coloration brun rouge (acide isopurpurique).

Orange Victoria (dinitrocrésylate d'ammonium). — C'est une poudre rouge, qui se dissout dans l'eau avec une couleur jaune intense. Les acides chlorhydrique et azotique décolorent les solutions et il se forme un précipité cristallin jaune clair. L'hydroxyde de sodium et l'ammoniaque n'altèrent pas les dissolutions; le sel d'étain produit un précipité cristallin jaune clair; le chlorure de chaux les décolore peu à peu à l'ébullition.

Réactions sur la fibre. — La couleur est enlevée à la fibre par l'eau; l'acide chlorhydrique décolore le liquide, s'il n'est pas trop étendu il se trouble par suite de la séparation de dinitrocrésol. Le tissu est aussi presque complètement décoloré par l'acide chlorhydrique, mais il reprend sa couleur jaune orange par un lavage à l'eau.

Coralline. — On distingue la *coralline jaune* et la *coralline rouge*.

La *coralline jaune* se dissout dans l'alcool avec une couleur jaune orangé, l'acide chlorhydrique trouble la dissolution; l'hydroxyde de sodium et l'ammoniaque la colorent en rose; le sel d'étain donne un précipité jaune; le chlorure de chaux la décolore peu à peu, en produisant un précipité jaune.

La *coralline rouge* se dissout dans l'eau avec une couleur rouge; l'acide chlorhydrique produit un précipité orangé; l'hydroxyde de sodium et l'ammoniaque n'altèrent pas la dissolution; le sel d'étain donne naissance à un précipité orangé; le chlorure de chaux décolore peu à peu.

La coralline contient souvent de grandes quantités de *substances minérales étrangères*, notamment du carbonate de sodium; on en détermine la proportion par incinération. La détermination du *pouvoir colorant* est effectuée par teinture d'épreuve.

Réactions sur la fibre. — Les couleurs produites par la *coralline rouge* sont très peu solides. L'eau dissout la matière colorante; les acides la rendent jaune. La *coralline jaune* donne des couleurs plus solides; la couleur jaune du tissu passe au rouge au contact des liquides alcalins.

Eosine. — *Matières premières: Résorcine.* — Elle doit être pure, elle doit surtout être exempte de substances résineuses, de thiorésorcine et de phénol. On recherche ces substances et en outre on détermine le point de fusion. Si l'on distille de la résorcine pure, il passe d'abord de l'eau, puis du phénol et ensuite de la résorcine pure.

L'*anhydride phtalique* doit aussi être pur et exempt d'acide phtalique. On détermine le point de fusion et la solubilité dans le benzol (avec lequel il doit donner une solution claire).

Produit: Eosine (sel potassique ou sodique de la fluorescéine tétrabromée). — Elle se trouve dans le commerce sous forme d'une poudre rouge brun. Elle se dissout dans l'eau avec une couleur rouge; la solution offre une fluorescence verte. L'acide chlorhydrique fait virer la solution au jaune et produit un précipité jaune, l'hydroxyde de sodium et l'ammoniaque la rendent rose et fortement fluorescente. Le sel d'étain donne un précipité orangé clair; le chlorure de chaux décolore les solutions à chaud. — On essaye le *pouvoir colorant* par teinture ou par impression.

Réactions sur la fibre. — L'eau enlève la couleur à la fibre; la solution aqueuse est fluorescente; la fluorescence ne disparaît pas lorsqu'on ajoute des alcalis, mais l'acide chlorhydrique la détruit.

En solution alcaline la laine se teint directement en rose, mais le lavage enlève la matière colorante; en solution chlorhydrique la teinte obtenue est rouge jaune, le lavage la fait virer au rose. L'alcool dissout la couleur et donne une solution fluorescente; l'hydroxyde de sodium produit une liqueur colorée en rose (fluorescente); l'acide chlorhydrique la rend jaunâtre; le chlorure de chaux la décolore à chaud.

Erythrosine (combinaison sodique de la fluorescéine tétraiodée). — Elle se dissout facilement dans l'eau avec une couleur rouge, la solution n'est pas fluorescente. Avec l'alcool on obtient une solution fluorescente; l'acide chlorhydrique produit un précipité rouge orangé, le sel d'étain un précipité rouge. L'hydroxyde de sodium et l'ammoniaque ne donnent lieu à aucun changement. Le chlorure

de chaux amène la décoloration à chaud. Si l'on chauffe avec de l'acide sulfurique, on obtient un sublimé d'iode. Elle donne des nuances plus bleues que la fluorescéine tétrabromée.

Réactions sur la fibre. — L'eau enlève la couleur à la fibre en donnant une solution rose ; l'extrait aqueux est décoloré par les acides. L'hydroxyde de sodium dissout la couleur en rose, l'alcool produit le même effet et la solution alcoolique offre une légère fluorescence. L'acide chlorhydrique rend la couleur jaunâtre et la détruit peu à peu ; un mélange à parties égales de sel d'étain, d'acide chlorhydrique et d'eau produit le même effet. Le chlorure de chaux décolore peu à peu.

Safrosine (combinaison sodique de la bromonitrofluorescéine). — Elle se dissout dans l'eau avec une couleur rouge (fluorescente) ; l'acide chlorhydrique précipite la solution en brun jaune ; l'hydroxyde de sodium communique aux solutions une coloration plus foncée, tirant sur le brunâtre (les solutions alcalines étendues offrent une fluorescence magnifique) ; l'ammoniaque n'apporte que peu de changement ; le protochlorure d'étain produit un précipité rouge clair ; le chlorure de chaux la décolore peu à peu ; elle donne des teintes plus bleues que les fluorescéines tétrabromée et tétraiodée.

Réactions sur la fibre. — L'eau n'enlève que peu de matière colorante ; avec l'alcool on obtient un extrait coloré en rose, fortement fluorescent. L'acide chlorhydrique décolore rapidement ; un mélange à parties égales d'acide chlorhydrique, de sel d'étain et d'eau produit le même effet ; l'hydroxyde de sodium n'apporte aucun changement ; le chlorure de chaux décolore peu à peu.

Ethyl ou méthyléosine (primerose, etc.). — Elle se dissout dans l'alcool avec une couleur rouge et une fluorescence magnifique ; l'acide chlorhydrique produit dans la solution alcoolique un précipité rouge écarlate ; l'hydroxyde de sodium et l'ammoniaque n'altèrent pas les dissolutions. Il se forme avec le sel d'étain un précipité rouge orangé ; le chlorure de chaux décolore à chaud.

Réactions sur la fibre. — La couleur n'est pas enlevée par l'eau, mais l'alcool fournit, notamment à chaud, un liquide fortement fluorescent, coloré en rose. L'acide chlorhydrique, un mélange à parties égales de sel d'étain, d'acide chlorhydrique et d'eau rendent la fibre jaune brunâtre clair. L'hydroxyde de sodium ne produit aucun changement ; le chlorure de chaux décolore à chaud.

Céruléine. — Elle se rencontre dans le commerce sous forme d'une pâte brune insoluble dans l'eau et dans l'alcool. La céruléine est dissoute par l'hydroxyde de sodium avec une couleur verte, un excès du dissolvant produit un précipité ; l'ammoniaque la dissout avec une couleur verte. L'acide chlorhydrique, l'acide acétique et le sel d'étain n'altèrent pas la couleur ; le chlorure de chaux la décolore rapidement. — Pour *déterminer la valeur* de la matière colorante on dose l'eau et on effectue des essais de teinture et d'impression.

Réactions sur la fibre. — L'eau et la solution de savon bouillantes n'altèrent pas la couleur ; l'acide chlorhydrique est sans action. L'hydroxyde de sodium ne produit pas de changement ou n'enlève que peu de la matière colorante en se teignant en vert. Un peu de la couleur est enlevé par un mélange à parties égales de sel d'étain, d'acide chlorhydrique et d'eau, et le liquide se colore en rose ; le tissu lui-même brunit, mais par le lavage il redevient vert. Le chlorure de chaux décolore assez rapidement.

Appendice. — Sous les noms de *nopaline*, *d'écarlate*, de *rouge impérial*, etc., on rencontre dans le commerce des drogues colorées, qui consistent essentiellement en un mélange de la combinaison sodique de la bromonitrofluorescéine avec le binitronaphtol. — La *coccine* est un mélange de la combinaison sodique de bromonitrofluorescéine avec l'aurantia. — La *phloxine*, la *bengaline*, la *cyanosine* sont des matières colorantes analogues à l'éosine et qui offrent des réactions analogues. La phloxine teint à peu près dans la même nuance que la fluorescéine tétraiodée, la bengaline donne des nuances plus bleues, la cyanosine des nuances plus bleues que la primerose.

Couleurs de naphthaline.

Rouge de Magdala. — C'est une poudre cristalline brun noir, qui se dissout dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Les solutions alcooliques offrent une fluorescence caractéristique. On l'essaie par teinture d'épreuve.

Réactions sur la fibre. — Sur la fibre la matière colorante offre généralement plus de résistance aux réactifs que les couleurs d'aniline.

Jaune de naphthaline (*jaune de Martius*, *binitronaphtol*). — Il se rencontre dans le commerce sous forme d'une poudre jaune cristalline (combinaison calcique ou sodique de binitronaphtol). On essaye son pouvoir colorant par des expériences comparatives.

Réactions sur la fibre. — La matière colorante est enlevée par l'eau. L'acide chlorhydrique fait virer au jaune clair la solution obtenue, il la décolore presque complètement. L'acide sulfoconjugué du binitronaphtol, ou sa combinaison sodique (jaune acide), est également employé comme matière colorante, et il offre beaucoup d'analogie avec le jaune de Martius.

Couleurs d'anthracène.

Alizarine. — Dans cette industrie, on soumet à un contrôle régulier, parmi les *matières premières*, l'anthracène et l'acide sulfurique fumant, parmi les *produits*, l'alizarine. Pendant la *fabrication*, on a à essayer l'antraquinone et le liquide oxydant (solution aqueuse de bichromate de potassium et d'acide sulfurique).

Matières premières : Anthracène brut. — La méthode à suivre pour la détermination de sa teneur en anthracène a été décrite page 1034.

Acide sulfurique fumant. — On l'essaie par la méthode acidimétrique ordinaire (voy. p. 422). Comme l'anhydride fortement hygroscopique absorbe l'humidité de l'air entre la prise de l'échantillon et la pesée, on peut, afin d'éviter une erreur, procéder de la manière suivante : Après avoir liquéfié l'acide et l'avoir bien mélangé pour le transformer en un liquide homogène, on y introduit une pipette capillaire dont le poids est connu et lorsqu'elle s'est remplie d'une certaine quantité d'acide on la ferme par fusion aux deux extrémités, puis on en détermine le poids. Maintenant on introduit la pipette avec son contenu dans un flacon avec un peu d'eau et on ferme bien exactement ce dernier avec un bouchon de verre. En secouant vivement le flacon on brise la pipette et on titre comme à l'ordinaire, lorsqu'on n'aperçoit plus de nuages dans le flacon. Pour

déterminer rapidement avec la teneur trouvée la composition de l'acide analysé on se sert de la table donnée page 425.

Bichromate de potassium. — On l'essaye (au point de sa teneur en *acide chromique*) par la méthode volumétrique (par titrage à l'aide d'un sel de protoxyde de fer).

Fabrication. — *Anthraquinone.* — On détermine son *point de fusion* et sa *teneur en cendre*, on le soumet à l'*oxydation par l'acide chromique* en solution acétique (en procédant exactement comme il a été dit à propos de la détermination de la teneur de l'anthracène brut en anthracène, p. 1034). On doit aussi effectuer des *essais de fusion* (transformation de l'anthraquinone en acide sulfoconjugué et traitement subséquent du sel de sodium par l'hydroxyde de sodium).

Produit : alizarine (alizarine rouge). — La matière colorante et les mélanges contenant celle-ci se rencontrent dans le commerce sous forme de pâtes de couleur jaunâtre avec une teneur en substance sèche de 10 à 25 pour 100 (et plus). Dans quelques cas isolés on prépare aussi des pâtes beaucoup plus concentrées. Les différentes sortes d'alizarine peuvent être partagées en deux variétés : les *alizarines à reflet bleu* et les *alizarines à reflet jaune*. Le principe colorant des premières consiste surtout en *alizarine*, tandis que les dernières renferment de la *flavopurpurine* ou de l'*anthrapurpurine*, et souvent aussi un mélange de ces deux pigments. Un bon produit ne doit pas déposer rapidement et lorsqu'à la suite d'un long repos il s'est formé un précipité, on doit pouvoir le remettre facilement en suspension. Un échantillon placé sur un filtre laisse écouler un liquide jaune clair et à réaction très légèrement acide. Avec les sortes inférieures le liquide filtré est souvent coloré en brun ou même en bleuâtre. La pâte doit se dissoudre entièrement dans une solution de carbonate sodique. La quinone et la monoxyanthraquinone qui peuvent se trouver présentes ne sont pas dissoutes par le carbonate de sodium. Ces substances peuvent être séparées par filtration des éléments entrés en dissolution. — Les *alizarines à reflet bleu* ont généralement une coloration plus foncée que les sortes à *reflet jaune*. On peut découvrir très sûrement et très facilement la différence lors de l'essai par teinture d'épreuve (voy. plus loin); d'ailleurs la réaction au contact des alcalis est caractéristique : l'*alizarine* se dissout dans la lessive de soude ou de potasse avec une couleur violet bleu, l'*anthrapurpurine* avec une couleur violette (plus rouge que l'*alizarine*), la *flavopurpurine* avec une couleur pourpre, plus rouge que l'*anthrapurpurine* (pas aussi rouge que la *purpurine*). — Dans l'acide sulfurique concentré (exempt d'acide azotique), l'*anthrapurpurine* se dissout avec une couleur brun rouge, la *flavopurpurine* avec une couleur violet rouge.

Suivant *Schunk et Römer*, on peut reconnaître ces trois matières colorantes en soumettant à la sublimation fractionnée le produit qui les contient. On chauffe celui-ci au bain d'air entre deux plaques de verre séparées par un anneau de plomb épais de quelques millimètres. Si l'on maintient la température au-dessous de 160°, l'alizarine sublime seule. Dans le sublimé formé au-dessus de 170°, on peut facilement reconnaître au microscope l'*isopurpurine* et la *flavopurpurine*. La première sublime en gros cristaux bien formés, la *flavopurpurine* en fines aiguilles de couleur jaune rouge. L'*isopurpurine* est presque insoluble dans le benzol, la *flavopurpurine* s'y dissout facilement.

Schunk et Römer déterminent de la manière suivante la teneur en alizarine dans les mélanges d'alizarine, d'anhrapurpurine et de flavopurpurine. On chauffe au bain d'air à environ 140° une quantité pesée du mélange sec placée entre deux plaques de verre séparées par un anneau de plomb. De temps en temps on enlève le sublimé de la plaque supérieure et l'on continue de chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus rien sur la plaque. On pèse le résidu. La perte de poids correspond à la teneur en alizarine.

Détermination de la valeur. — On détermine, indépendamment de la teneur en substance sèche, le pouvoir colorant (teinture d'épreuve).

Pour déterminer la teneur en *substance sèche*, on met dans une capsule ou sur un verre de montre taré, une quantité pesée de la pâte bien mélangée et on chauffe au bain d'air à environ 105°, jusqu'à poids constant. Si la pâte a été mal lavée, il se forme sur le verre de montre un dépôt salin; la masse sèche doit être jaune clair et non brun jaune et elle ne doit pas contenir plus de 1 pour 100 de cendre. Il faut surtout que la cendre ne renferme ni fer, ni chaux, mais on y trouvera toujours un peu de chlorure ou de sulfate de sodium. Il est convenable d'effectuer l'incinération en ajoutant un peu d'acide azotique. Comme dans les résidus secs il peut se trouver avec les principes colorants d'autres substances : oxyanthraquinone, acide anthraflavique, acide isoanthraflavique, etc., il faut aussi effectuer un essai par teinture d'épreuve. — La pâte qui avec la plus faible teneur en substance sèche offre le plus grand pouvoir colorant (la pureté de la nuance étant la même), est la meilleure. — Le teinturier se borne généralement à l'essai par teinture, bien que la détermination de la teneur en substance sèche soit indispensable pour la fixation de la véritable valeur.

La *teinture d'épreuve* est effectuée à peu près de la même manière qu'avec la garance. On pèse environ 0,5 gr. de la pâte à essayer et on ajoute au bain de teinture de petites quantités d'huile pour rouge turc et d'acétate de chaux, et une quantité déterminée, 1/2 litre par exemple, d'eau distillée. Les couleurs pour essais par impression sont préparées d'après les recettes les plus différentes; on prend, par exemple, 100 gr. de mucilage de gomme adragante (environ 60 à 65 gr. par litre d'eau), 100 gr. d'eau, 25 gr. d'acétate d'aluminium (à 10° B.), 5 gr. d'acétate de calcium (à 10 ou 12° B.), 5 gr. d'acide acétique, 80 gr. d'alizarine en pâte. On imprime la couleur, on vaporise pendant trois quarts d'heure environ et on lave. Quelquefois il faut aussi aviver la couleur en la passant dans des bains de savon, etc.

Réactions sur la fibre. — Les tissus et les fils qui sont teints ou imprimés avec l'alizarine artificielle (ou avec l'anhrapurpurine et la flavopurpurine) se comportent avec les réactifs comme ceux qui sont teints avec la garance (voy. p.1020). Cependant les solutions obtenues par ébullition avec le sulfate d'aluminium ne présentent pas de fluorescence. En outre les différentes purpurines (purpurine, anhrapurpurine et flavopurpurine) offrent une réaction caractéristique en présence d'une solution de ferricyanure de potassium contenant de l'hydrate de sodium. Si dans une pareille solution on place pendant quelque temps le tissu teint ou imprimé, les laques de flavopurpurine restent inaltérées; la laque de fer de l'anhrapurpurine est détruite, la laque d'alumine ne l'est pas, tandis

que les laques de fer et d'alumine de la purpurine sont détruites. Les laques d'alizarine résistent à l'action de ce réactif.

Orange d'alizarine (mononitro-alizarine). — **Matière première.** *Alizarine.* — Elle doit être aussi pure que possible et exempte d'anthraxpurpurine et de flavopurpurine.

Produit. — Le produit du commerce est sous forme d'une pâte de couleur jaune clair; par le repos la matière colorante se sépare au fond du vase; un bon produit doit pouvoir être de nouveau transformé rapidement par agitation en un mélange homogène. L'orange d'alizarine est dissous par la solution de carbonate de sodium et par celle de l'hydroxyde de sodium avec une couleur rouge jaune ou rouge, un excès d'hydroxyde de sodium le précipite complètement. S'il renferme des substances résineuses ou de l'alizarine non attaquée, elles restent dans la solution alcaline et peuvent par suite être découvertes dans le liquide filtré. Les tissus mordancés à l'alumine sont teints en jaune par la mononitroalizarine.

Dosage de l'eau. — Pour déterminer la teneur en substance sèche, on chauffe jusqu'à poids constant au bain d'air à environ 105°, dans une petite capsule en porcelaine ou un verre de montre taré, une certaine quantité de la substance.

Teneur en cendre. — On trouve la teneur en cendre en calcinant le résidu sec de l'opération précédente.

Pouvoir colorant. — On effectue des essais de teinture et d'impression.

Réactions sur la fibre. — La couleur est avivée par la solution de savon, les solutions d'ammoniaque et d'hydroxyde de sodium la dissolvent avec une couleur jaune rougeâtre; l'acide chlorhydrique ou un mélange à parties égales d'acide chlorhydrique, de sel d'étain et d'eau, ou la solution de sulfate d'aluminium la dissolvent avec une couleur jaunâtre; le chlorure de chaux ne l'altère pas.

Alizarine bleue. — C'est une pâte violet bleuâtre avec une teneur en substance sèche de 10 p. 100 environ. La matière colorante est soluble dans les alcalis avec une couleur bleu verdâtre; mais les solutions se décomposent rapidement; un excès d'alcali précipite les sels de l'alizarine bleue. Elle est colorée en brun rouge par les acides (sulfurique, chlorhydrique). En solution alcaline la matière colorante peut être réduite comme l'indigo. Le peroxyde de fer, l'alumine et l'oxyde de chrome donnent avec la matière colorante des laques bleues, bleu rougeâtre et bleu violet. — On essaye son pouvoir colorant et on détermine le résidu sec.

Teneur en eau. — Dans une petite capsule en porcelaine tarée on chauffe jusqu'à poids constant, à 105°, 10 gr. environ de la pâte à essayer.

Pouvoir colorant. — On le détermine par des expériences comparatives d'impression.

Réactions sur la fibre. — La couleur résiste très bien à l'action des solutions de savon, de carbonate de sodium et de chlorure de chaux. Elle passe au verdâtre par l'action de la solution d'hydroxyde de sodium ou des terres alcalines; les acides (chlorhydrique et citrique), les mélanges à parties égales d'acide chlorhydrique, de sel d'étain et d'eau produisant une coloration tirant plus sur le violet.

CHAPITRE XXI

POTERIES

Généralités. — Sous la dénomination de *poteries*, on comprend toute une série de produits, depuis la porcelaine vraie jusqu'aux briques ordinaires, qui par leur aspect extérieur, leurs propriétés et leur mode de préparation offrent les différences les plus grandes. Mais ils ont tous cela de commun, que la substance dont ils sont formés est l'*argile* ou du moins une *matière contenant de l'argile*, à laquelle on communique, au moyen de différentes opérations (préparation préliminaire, mélange avec d'autres substances, moulage, dessiccation et cuisson) les propriétés exigées par l'usage auquel le produit est destiné.

La matière première, l'*argile*, consiste essentiellement en un mélange de différents silicates avec du sable quartzueux ou siliceux, mélange résultant de la désagrégation mécanique et chimique, sous l'influence des agents atmosphériques, des roches alumineuses naturelles, parmi lesquelles on doit mentionner en première ligne les roches feldspathiques et les schistes argileux.

Les *poteries* préparées avec cette matière sont maintenant généralement partagées, d'après la structure intérieure de leur pâte, en deux catégories : 1^o les *poteries compactes*, c'est-à-dire celles dont la pâte est *fondue* (porcelaine vraie ou dure, porcelaine frittée, grès), et 2^o les *poteries poreuses*, c'est-à-dire celles dont la pâte n'est *pas fondue* (faïences fine et ordinaire, pipes, terre cuite, creusets, briques réfractaires, briques ordinaires et tuiles).

Si l'on examine attentivement la *fabrication*, c'est-à-dire les opérations à l'aide desquelles les poteries que l'on vient de nommer sont préparées, on reconnaît que ces opérations sont presque exclusivement mécaniques et que, jusqu'à la cuisson, elles consistent essentiellement à soumettre la matière première à une préparation préliminaire en rapport avec sa nature et ensuite à lui donner par moulage une forme convenable ; mais la *cuisson* apporte dans la constitution chimique de la matière moulée de profondes modifications, par suite de l'action des substances les unes sur les autres et des gaz du feu.

Dans cette industrie, le *choix et l'essai de la matière première* offrent, par suite, une importance beaucoup plus grande que dans d'autres, parce que les opérations mécaniques préliminaires ne permettent pas, ou seulement avec une dépense supérieure à la valeur du produit à fabriquer, de transformer une matière argileuse de façon à la rendre propre à un usage pour lequel, sans cela, elle ne pourrait être employée. En outre, il est indispensable que la *cuisson* soit

conduite avec le plus grand soin pour que l'on puisse obtenir le produit désiré avec la meilleure qualité possible.

Il résulte de là que dans l'essai chimico-technique on aura surtout à s'occuper :

1° De la détermination de la composition de la *matière première*, c'est-à-dire des argiles et des substances qu'il peut être nécessaire d'y ajouter ;

2° De l'observation des phénomènes qui accompagnent la cuisson des poteries (*fabrication*), et, ce qui offre une moindre importance :

3° De l'essai des *produits*, produits intermédiaires (pâtes, glaçures) et produit final.

Matière première : Argile. — L'argile pure est un silicate d'hydroxyde d'aluminium et elle se compose de : $2\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^2, 6\text{H}^2\text{O}$, d'après *Forchhammer*, $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$, d'après *Frésenius*, $3\text{Al}^2\text{O}^3, 4\text{SiO}^2, 6\text{H}^2\text{O}$, d'après *Brongniart*, *Malaguti* et *Bischof*. L'argile, telle qu'elle est employée dans la fabrication des poteries, consiste toujours en un mélange mécanique de différentes combinaisons ; outre le silicate d'alumine, elle renferme des restes de la roche non décomposée, ainsi que du sable quartzueux, des silicates alcalins et terreux, du silicate de fer, des substances charbonneuses, de la pyrite, etc. Cette différence de composition est en rapport intime avec le mode de formation et le gisement. Comme l'argile résulte de la décomposition de roches feldspathiques (granits, gneiss, schistes micacés et argileux; etc.), elle peut se rencontrer sur le gisement primitif et, dans ce cas, elle offre toujours un grand degré de pureté ; elle peut au contraire avoir été entraînée par les eaux, et alors elle s'est mêlée avec des substances de toutes sortes. C'est pour cela que l'on établit une distinction entre les argiles *primaires* et les argiles *secondaires*, et l'on met au nombre de celles-là les kaolins ou argiles à porcelaine, la matière première de la fabrication de la porcelaine, tandis que l'on compte parmi les dernières toutes autres argiles, depuis la terre de pipe et la terre à potier, qui sont encore réfractaires, jusqu'à la marne argileuse et l'argile limoneuse, dont la teneur en chaux, en sable et en autres substances les rend impropres même à la fabrication des briques.

Senft a proposé récemment de classer de la manière suivante les différentes sortes d'argile :

1. *Kaolin* ou *terre à porcelaine* : sans fer, frittable, infusible.

2. *Terre de pipe* ou *terre à foulon* : ferrugineuse (jusqu'à 9 p. 100), peu ou pas fusible.

3. *Argile commune* ou *terre à potier* : ferrugineuse (plus de 9 p. 100), fusible, vitrifiable.

4. *Argiles sans chaux* : a. sans produits de décomposition végétaux, blanches ou brun foncé, ne blanchissant pas ou peu par calcination, donnant une solution brune par ébullition avec la potasse caustique : α . argile salée ; β . argile alumineuse ; γ . argile vitriolique ; δ . argile gypseuse ou marne gypseuse ; ϵ . tripoli ou sable quartzueux (argile siliceuse, argile limoneuse, lehm, lœss). — b. avec produits de décomposition végétaux, grise ou noir brun, devenant brune ou rouge au feu : α . argile humique ; β . argile à lignite.

5. *Argiles calcaires* : faisant toujours effervescence avec les acides quand elles sont sèches, mais pas toujours lorsqu'elles viennent d'être extraites, parce que alors la chaux est souvent combinée aux acides crénique et apocrénique, qui se transforment rapidement au contact de l'air en acide carbonique. La chaux se rencontre mêlée avec toutes les argiles mentionnés en 4, sous forme de : α . marne, mélange intime et homogène d'argile, de lœss, de lehm avec de la chaux, non séparable par lévigation, et faisant effervescence dans toute sa masse avec les acides ; la teneur en argile est prédominante : marne argileuse, ou bien c'est la teneur en chaux : marne calcaire ; β . mélange non homogène de substance argileuse avec des particules calcaires : argile calcaire, lœss, lehm ; toutes les argiles peuvent contenir de l'humus ou du charbon.

Toutes les argiles que l'on vient de nommer sont des mélanges plus ou moins intimes de combinaisons chimiques offrant des réactions extrêmement différentes. L'analyse chimique a pour objet de déterminer la qualité et la quantité de tous les éléments essentiels et accessoires; c'est donc tout d'abord une *analyse élémentaire*, dont le but est de faire connaître les proportions des différents corps qui composent la matière: substance argileuse, acide silicique, calcium, magnésium, fer, potassium, sodium, etc. Mais la simple détermination du poids de ces corps n'est pas suffisante, parce que ici on n'a pas affaire à une combinaison chimique offrant une composition constante, mais à un mélange de combinaisons chimiques extrêmement différentes, qui diffèrent beaucoup par leurs propriétés et par suite exercent une grande influence sur les propriétés de l'argile. L'analyse a par conséquent aussi pour but de séparer les différents éléments du mélange et d'en déterminer la quantité relative. Cette séparation doit autant que possible être faite de façon que les éléments restent avec la composition qu'ils possédaient dans le mélange, car c'est seulement ainsi que l'on est renseigné sur la *constitution*, qui explique pourquoi deux argiles ayant la même composition chimique élémentaire se comportent si différemment lorsqu'on les met en œuvre. La séparation des éléments de l'argile est par conséquent une séparation mécanique, n'apportant aucun changement dans la constitution chimique de chacun des éléments du mélange, et elle peut être effectuée par voie sèche et par voie humide (dans ce dernier cas, c'est l'*analyse par lévigation*).

Toutes les poteries sont soumises à une cuisson à une température plus ou moins élevée; cette opération a pour but de leur communiquer des propriétés qui les rendent propres pour les usages auxquels elles sont destinées. La manière dont l'argile se comporte à la chaleur est extrêmement importante à connaître, elle permet de se rendre compte si et jusqu'à quel point cette matière convient pour préparer certaines poteries, et elle indique en outre quelle est la température la plus convenable pour la cuisson. Il résulte de là que l'essai de l'argile doit aussi comprendre la détermination de la manière dont cette substance se comporte au feu (*analyse pyrométrique*).

Enfin, on a encore à considérer, pour le travail mécanique et la cuisson, certaines *propriétés physiques* de l'argile, sur lesquelles l'essai doit aussi porter; telles sont: la structure, l'homogénéité, la manière dont elle se comporte au contact de l'eau et des solutions, la plasticité et le retrait, la couleur.

Cependant un essai de la matière première effectué comme il vient d'être dit n'est pas encore suffisant, il importe aussi de savoir quels changements la matière a éprouvés dans sa composition pendant certaines préparations préliminaires, comme la pourriture, l'exposition à l'action des agents atmosphériques, etc.; on est ainsi renseigné sur la manière dont le procédé et la durée de l'opération doivent être modifiés.

L'analyse de l'argile dans ces différentes directions (analyses mécanique, pyrométrique et chimique) a été étudiée d'une manière toute spéciale notamment par *Brongniart*, *Malaguti*, *Forchhammer* et *Salvetat* pour le kaolin, par *Frésenius*, *Bischof* et *Richters* pour les argiles réfractaire et plastique, par *Sege*r, *Aron* et d'autres pour les argiles à briques. L'analyse mécanique ou par lévigation a été perfectionnée par la découverte de nouveaux appareils à lévigation par *Bennigsen*-

Förder, Fr. Schulze, Nobel et E. Schöne. Enfin, les méthodes de *Otto*, de *Richters* et surtout celle de *Bischof* permettent d'effectuer avec une grande exactitude l'analyse pyrométrique.

Prise de l'échantillon. — La composition très variable des différentes couches d'un même dépôt d'argile fait qu'il est absolument indispensable de prendre avec beaucoup de soin un échantillon moyen. En outre, lorsqu'il s'agit d'argiles fines, il est toujours nécessaire d'analyser chaque couche séparément, afin d'être parfaitement renseigné sur les propriétés de la matière et les usages auxquels elle peut être employée; pour les argiles à briques ordinaires, on pourra très bien analyser un mélange. D'ailleurs on peut se baser relativement à la prise de l'échantillon sur les indications générales qui ont été données à propos du fer (page 170).

A. Analyse mécanique de l'argile. — La séparation mécanique des éléments du mélange qui forme l'argile peut être effectuée par voie sèche et par voie humide. Par voie *sèche*, on sépare les parties grossières d'avec les parties fines en employant successivement plusieurs tamis avec des mailles de grandeurs différentes. Mais, par ce moyen, la séparation ne peut pas être poussée assez loin; les grains les plus petits que l'on puisse obtenir ont encore 0,2 mm. de diamètre. La séparation plus complète, qui est toujours nécessaire parce que la substance argileuse, le sable, etc., ont des diamètres plus petits, ne peut avoir lieu que par voie humide, à l'aide de l'*analyse par lévigation*; celle-ci repose sur la vitesse de chute différente de particules en suspension dans l'eau. Elle peut avoir lieu dans une eau *tranquille* ou dans une eau *en mouvement*; dans le premier cas, les particules en mouvement descendant ont seulement à surmonter la poussée hydrostatique de l'eau, c'est une sédimentation; dans le second, l'eau en mouvement ascendant produit en même temps sur les particules un choc dont celles-ci ont également à vaincre la résistance, c'est alors une véritable lévigation. Du reste, dans cette analyse par lévigation, il faut toujours que les parties les plus fines du mélange aient été séparées d'avec les parties grossières au moyen d'un tamisage préalable. Dans les argiles le mélange des différents éléments est ordinairement si intime que l'on doit préalablement soumettre la masse, en agitant, à une longue ébullition. C'est seulement alors qu'on la porte sur le tamis, et on l'arrose ensuite avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci s'écoule claire. On pèse ce qui reste sur le tamis; si ce résidu est considérable et s'il est nécessaire de le soumettre à une nouvelle désagrégation, on peut se servir pour cela des tamis superposés de *H. Müller*, dont la largeur de maille du supérieur est de 2 mm., celle du moyen de 1 mm. et celle de l'inférieur de 0,5 mm. Naturellement, on peut avec avantage employer immédiatement ces tamis et l'on obtient ainsi quatre groupes de grains différents.

Analyse par lévigation. — Il s'agit tout d'abord de fixer la grosseur de grain des produits de la lévigation et sous quelle pression d'eau et avec quelle vitesse d'écoulement l'opération doit être effectuée. On est renseigné sur ces deux points par la différence à établir entre les éléments à séparer: argile proprement dite, argile maigre, sable. Comme il n'est pas possible d'effectuer par voie mécanique une séparation complète des éléments de l'argile, on ne peut établir cette différence qu'en s'accordant au sujet des limites entre lesquelles on veut comprendre

les grosseurs de grains obtenues par la lévigation sous forme d'argile proprement dite, etc.

Sege caractérise les substances et leur grosseur de grain de la manière suivante :

Substance argileuse (argile proprement dite; particules les plus fines). Plasticité, pouvoir d'absorption pour l'eau et ténacité développées au plus haut degré, il en est de même pour la rétractilité et la fissilité; donne par dessiccation une masse dure qui peut être polie avec l'ongle. Poids spécifique = 2,2.

Obtenue avec une vitesse d'écoulement de 0,20 mm. par seconde (avec l'appareil à lévigation de *Schöne*, etc.). Grosseur du grain maximum 0,01 mm. de diamètre.

Argile maigre (sable argileux). Plasticité moindre, pâte courte, ne se rétracte ni ne se fend, donne par dessiccation une masse (une poudre) non dure, sans cohésion, poreuse, que le frottement avec l'ongle rend mate, mais ne polit pas. Poids spécifique = 2,2 à 2,6.

Obtenue avec une vitesse d'écoulement 0,48 mm. par seconde. Grosseur du grain maximum 0,025 mm. de diamètre.

Sable impalpable. Ne donne pas avec l'eau une pâte plastique, perd toute sa cohésion par dessiccation, craque lorsqu'on le broie dans un mortier, mais ne donne pas la sensation du grain si on le frotte entre les doigts. Poids spécifique = 2,6.

Obtenu avec une vitesse d'écoulement de 0,99 mm. par seconde. Grosseur du grain maximum 0,04 mm. de diamètre.

Sable fin : grosseur du grain de 0,04 à 0,2 mm. de diamètre.

Sable grossier : grosseur du grain au-dessus de 0,2 mm. de diamètre.

La *sédimentation* dépend de la densité, de la grosseur et de la forme du grain, lesquelles déterminent la vitesse de chute, c'est-à-dire le temps que mettent les particules à parcourir un certain espace; les particules avec une même vitesse de chute ont par conséquent une même *valeur hydraulique*. Le but de l'analyse par lévigation est, par suite, suivant *E. Schöne*, de décomposer un mélange de différentes substances en groupes ayant la même valeur hydraulique.

On se sert maintenant pour l'analyse par lévigation de deux appareils : celui de *Fr. Schulze*, qui se distingue par sa simplicité, et celui de *E. Schöne*, dont l'emploi se répand de plus en plus.

1. *Appareil à lévigation de Fr. Schulze*. — Cet appareil (fig. 264) se compose d'un verre à champagne *a* de 7 cm. d'ouverture et 20 cm. environ de hauteur, sur le bord duquel est mastiqué un anneau en laiton, muni d'un tube d'écoulement *b*, un peu recourbé par en bas. Dans ce verre, plonge un tube à entonnoir *B*, dont la portion tubulaire a 40 cm. de longueur avec un diamètre de 7 mm. environ, et l'entonnoir lui-même 7 cm. de diamètre. Le tube se termine par une pointe de 1,5 mm. de diamètre et descend à quelques millimètres au-dessus du fond du verre *c*. Le tube à entonnoir est maintenu par un support. Sur un autre support *E* est placé un réservoir à eau *D*, en zinc, de 10 litres au moins de capacité et muni d'un robinet *d*, au-dessous duquel se trouve le tube à entonnoir. Le gobelet de verre *C* sert pour recevoir le liquide.

Pratique de l'analyse. — Dans une capsule en porcelaine, on met 50 gr. de l'argile séchée à l'air avec deux ou trois volumes d'eau et, en agitant, on fait

bouillir pendant une heure environ, de façon à diviser la masse aussi complètement que possible. On laisse refroidir, on verse tout le contenu de la capsule dans

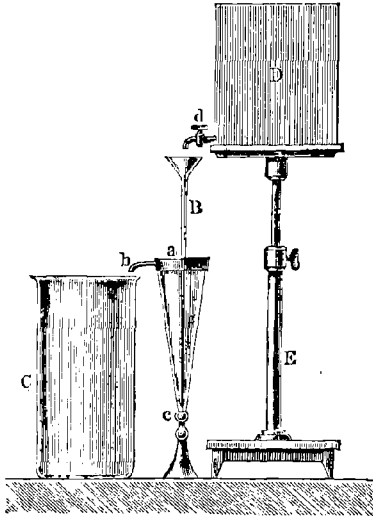


Fig. 264. Appareil à lévigation de Schulze.

le verre *a*, on fait écouler l'eau du réservoir D, et l'on s'arrange, en ouvrant convenablement le robinet *d*, de manière à ce que l'entonnoir du tube B se maintienne toujours à moitié plein ; la pression hydrostatique, c'est-à-dire la différence de niveau du liquide dans l'entonnoir et dans le verre *a* s'élève alors à 20 cm. environ. Le courant d'eau met l'argile en suspension, les parties les plus fines montent seules vers la surface, parce que c'est en *c* que l'eau a la plus grande vitesse et que celle-ci diminue à mesure que l'on se rapproche de la surface. Les parties grossières restent en *c* et les parties les plus fines, qui n'ont qu'une faible valeur hydraulique, s'écoulent avec l'eau par le tube *b* dans le gobelet de verre. On continue l'opération jusqu'à ce que l'eau coule claire en *b*. On enlève ensuite le tube à entonnoir, on dé-

cante dans le gobelet le liquide clair surnageant le dépôt contenu dans le verre,

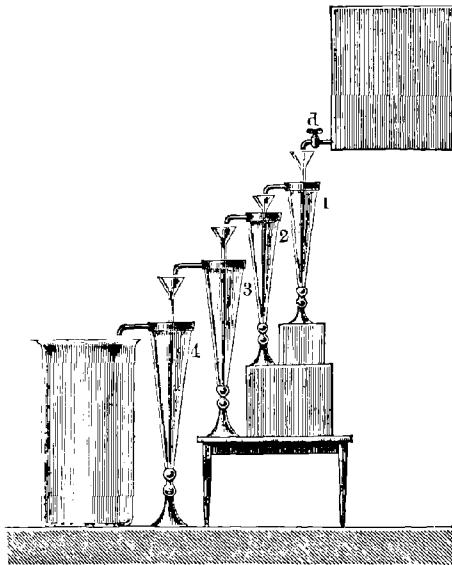


Fig. 265. Appareil à lévigation de Schütze.

à l'aide de la fiole à jet, on fait tomber le résidu, le *sable grossier*, dans une capsule en porcelaine; on le dessèche, on le calcine et on le pèse.

On laisse reposer pendant six heures au moins le liquide contenu dans le gobelet de verre, après quoi on décante le liquide clair et on verse le dépôt dans le verre, pour recommencer la lévigation comme précédemment, avec cette différence qu'on ne fait plus arriver l'eau en un filet continu, mais qu'on la laisse seulement couler goutte à goutte le long des parois de l'entonnoir, de façon que le niveau de l'eau dans le tube ne soit au plus qu'à 5 cm. au-dessus du niveau extérieur. On prolonge l'opération jusqu'à ce que l'eau coule claire en *b*. Le résidu qui reste

dans le verre, le *sable fin*, est dosé comme précédemment. On chauffe ensuite

au rouge un nouvel échantillon d'argile séchée à l'air pour connaître la *teneur en eau* et par différence on obtient la quantité des parties les plus fines enlevées par l'eau (la *substance argileuse, l'argile proprement dite*). On arrive de cette façon à connaître la teneur centésimale de l'argile en sable grossier, en sable fin, en substance argileuse et en eau.

W. Schütze recommande de réunir en un seul plusieurs appareils de Schulze, afin d'obtenir plusieurs produits en une seule opération. Mais l'appareil est alors beaucoup plus compliqué (fig. 265).

2. *Procédé de E. Schöne.* — *Appareil.* — La partie la plus importante de l'appareil de Schöne est l'entonnoir cylindro-conique, qui est représenté par la figure 266 et qui se compose d'une seule pièce de A en G. La partie BC est exactement cylindrique, elle a une longueur de 10 cm. et un diamètre de 5 cm.; au-dessous d'elle se trouve la partie conique longue de 50 cm., dont l'extrémité inférieure D ne doit pas avoir plus de 5 mm. de diamètre ni moins de 4 mm. La courbure DEF est demi-circulaire, son diamètre intérieur s'élève également à 4 ou 5 mm.

Le tube FG remonte à peu près jusqu'à la limite inférieure de la partie cylindrique et son diamètre intérieur ne doit pas être plus petit que 5 à 4,5 mm. A partir de B jusqu'au col II, l'entonnoir se rétrécit peu à peu. Il est convenable que le col, de 2 cm. de longueur, soit cylindrique; il doit avoir un diamètre de 1,5 à 2 cm. L'entonnoir peut avoir la même épaisseur de paroi que ceux de l'appareil de Nöbel.

Si ces dimensions sont exactement observées, l'angle D, formé par la pointe de l'entonnoir, s'élève à 5 ou 6 degrés environ. C'est avec intention que Schöne a choisi cet angle aussi petit, car de cette façon, le courant d'eau qui monte perpendiculairement éprouve un ralentissement graduel, et les courants locaux, qui, dans l'appareil Nöbel, apportent un certain trouble dans l'opération, se trouvent ainsi détruits aussi complètement que possible. Dans cette partie conique a lieu, comme dans le verre à champagne de Schulze, la décomposition de la substance à essayer en ses éléments, d'après la valeur hydraulique de ceux-ci. Dans la partie cylindrique (dans tous les points de celle-ci), la vitesse du courant reste la même, et comme la valeur hydraulique du produit lévigué dépend de la vitesse de l'eau dans cette partie de l'entonnoir, qui est la plus large, Schöne lui donne le nom de *chambre à lévigation*. On donne à celle-ci 5 cm. de longueur, afin que le courant employé ait un temps suffisant pour faire sentir son action. La chambre à léviga-

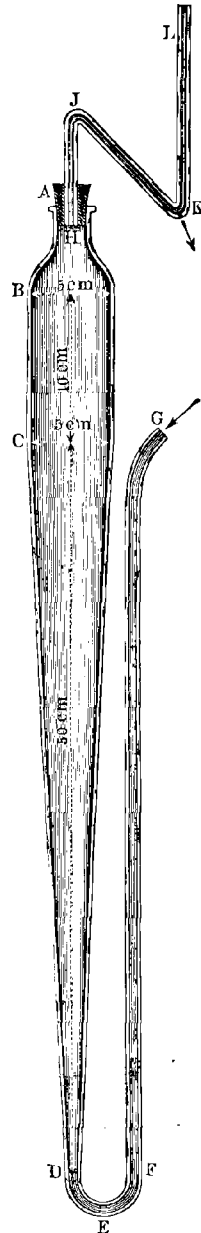


Fig. 266.
Appareil à lévigation de Schöne; entonnoir.

tion ne doit pas être plus large, parce que, notamment avec un courant très lent, il se produit d'autant plus facilement des courants locaux que le diamètre du cylindre est plus grand. Au-dessus de B l'entonnoir se rétrécit; la vitesse du courant devient par suite plus grande et les parties qui étaient maintenues en suspension jusqu'en B, sont entraînées hors de l'appareil à l'aide du dispositif que nous allons décrire.

Dans le col de l'entonnoir est fixé, à l'aide d'un bouchon en caoutchouc, le tube HJKL, recourbé en forme de Z. Ce dernier sert en même temps — et c'est, avec la forme tout à fait convenable de l'entonnoir, ce qui fait le principal mérite de

l'appareil de Schöne — de tube d'écoulement et de piézomètre. D'après le niveau de l'eau dans ce tube, on peut à tout instant déterminer la vitesse du courant dans la chambre à lévigation.

La figure 267 représente ce dispositif en grandeur naturelle et en coupe verticale. Il forme une seule pièce et est fait avec un tube de baromètre, dont le diamètre extérieur doit avoir 7 à 10 mm. et l'intérieur 3 mm., aussi exactement que possible.

Le tube d'écoulement HJK est recourbé en J sous un angle de 40 à 45°; l'angle ne doit pas être plus grand.

La courbure J doit être aussi aiguë que possible, c'est-à-dire l'arc aussi court que possible, sans que pour cela le calibre du tube soit diminué.

La courbure en K doit être encore plus aiguë, si c'est possible, de façon que l'axe du pié-

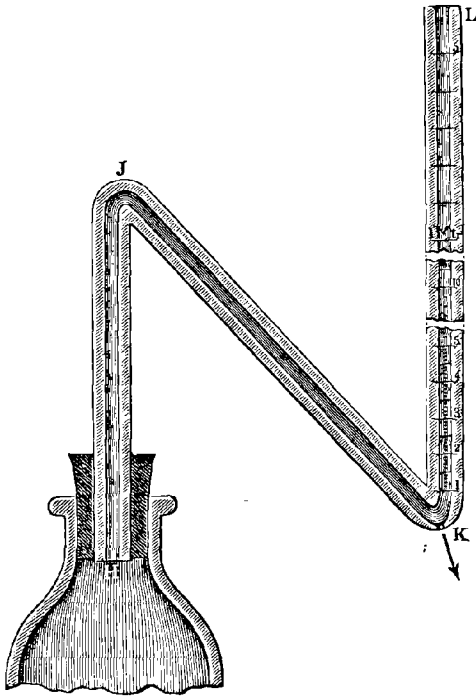


Fig. 267. Appareil à lévigation de Schöne; piézomètre.

zomètre KL tombe à peu près dans le centre de l'orifice d'écoulement K.

La forme et notamment la grandeur de ce dernier sont très importantes. Il doit être aussi circulaire que possible, ses bords doivent être fondus et il doit avoir un diamètre égal à 1,5 mm. aussi exactement que possible; ce diamètre ne doit pas être plus grand que $1\frac{2}{3}$ mm. ni plus petit que $1\frac{1}{2}$ mm. Dans tous les cas, l'orifice doit se trouver, le tube étant dans la position indiquée par la figure, dans le point le plus bas de la courbure K, de façon que le filet d'eau auquel il donnera issue soit dirigé un peu obliquement en bas (à peu près comme l'indique la flèche).

Le piézomètre LK est parallèle à la branche HJ du tube d'écoulement; le point zéro de la graduation (en centimètres) qu'il porte (graduation que l'on voit en

projection sur la section verticale représentée par la figure 267) se trouve au centre de l'orifice d'écoulement K. Elle commence au premier centimètre et est partagée :

- De 1 à 5 cm. en millimètres.
- De 5 à 10 » en 1/4 cm.
- De 10 à 50 » en 1/2 »
- De 50 à 100 » en 1/1 »

La longueur du piézomètre s'élève par conséquent à un peu plus de 1 mètre. *Schöne* recommande comme les plus convenables pour l'analyse ordinaire de la terre arable les dimensions que l'on vient d'indiquer pour l'entonnoir, le tube à écoulement et le piézomètre; elles permettent d'obtenir des vitesses de courant de 0,2 à 4 mm. par seconde. Ces vitesses sont tout à fait suffisantes par l'analyse de la terre arable, comme *H. Zwick* a pu le constater en analysant un assez grand nombre de terres. Quelques expériences ont montré à *Zwick* que, pour l'analyse mécanique des argiles, on peut employer des vitesses encore moindres. Un courant moins rapide peut être obtenu en donnant à la chambre à lévigation un diamètre plus grand, ce qui, comme on l'a vu précédemment, offre des inconvénients, ou bien en rétrécissant l'orifice d'écoulement K. Peut-être conviendrait-il de donner à cet orifice seulement 1 mm. de diamètre.

La figure 268 montre comment les différentes parties de l'appareil de *Schöne*, l'entonnoir, le piézomètre, le réservoir à eau et le vase pour recevoir le liquide provenant de la lévigation sont réunis les uns avec les autres. Le dessin montre la manière dont l'appareil est ordinairement disposé dans le laboratoire pour les analyses par lévigation; cette disposition ne diffère de celle de *Schöne* qu'en quelques points peu importants.

Sur la table T'T' repose l'étagère DD; celle-ci est munie de tiroirs pour les capsules en porcelaine, etc., et de planchettes D'D', sur lesquelles on place les

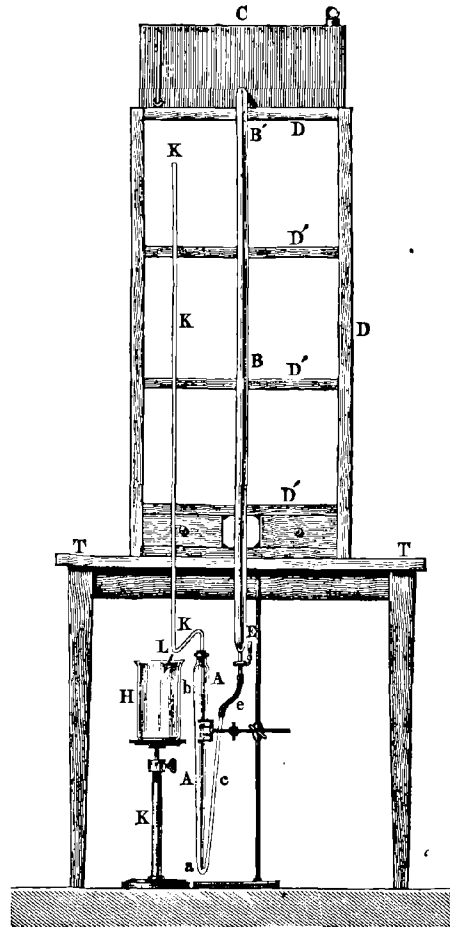


Fig. 268. Appareil à lévigation de *Schöne*, tout monté.

gobelets de verre remplis du liquide provenant de la lévigation. Sur l'étagère D) repose le réservoir à eau C, en tôle vernie. Celui-ci consiste (d'après les indications de *Schöne*) en une boîte fermée de tous côtés, de 50 cm. de longueur, sur 25 cm. de largeur et 20 cm. de hauteur. L'eau est introduite dans le réservoir par l'orifice S, fermé à l'aide d'un bouchon à vis avec soupape, et elle s'en écoule par le tube BB' muni d'un robinet E et en communication, à l'aide d'un tuyau en caoutchouc, avec le tube adducteur *c* de l'entonnoir A. A la partie inférieure de la paroi antérieure du réservoir C est adaptée une tubulure, dans laquelle est fixé, à l'aide d'un bouchon en caoutchouc, un tube de verre recourbé perpendiculairement par en haut.

Pendant que l'eau s'écoule de C par le tube B, l'air passe continuellement par G. Ce dispositif fonctionne par conséquent comme un flacon de *Mariotte* et il permet d'opérer toujours sous la même pression.

Le réservoir à eau employé par *Schöne* est d'un prix moins élevé, mais moins convenable; c'est une boîte carrée, en fer-blanc verni, de 1 m. de longueur, de 25 cm. de largeur et 10 cm. seulement de hauteur. Elle est fermée par un couvercle, que l'on peut à une extrémité soulever comme soupape; cette partie mobile a une surface de 25 cm. q.

J est un support en fer dont la pince maintient solidement l'entonnoir A. Le piézomètre KK est fixé sur ce dernier au moyen d'un bouchon en caoutchouc percé; il est maintenu en position verticale par une pince fixée à l'une des planchettes D'D' et non représentée dans la figure. Le support J repose sur le plancher de l'appartement; il en est de même du support mobile K, sur lequel on place le gobelet de verre; ce dernier est destiné à recevoir le liquide qui s'écoule de l'appareil à lévigation.

Nous devons aussi faire remarquer que le tube B'B peut être dévissé en B, en outre que le robinet E ne doit pas avoir une ouverture trop petite. Il doit être bien rodé, tourner facilement et avoir une longue poignée, afin que l'on puisse régler commodément l'afflux de l'eau, ce qui offre une grande importance pour l'opération de la lévigation.

Enfin, l'appareil est accompagné d'un petit tamis de 5 cm. de hauteur et de 5 cm. de diamètre. Sur le cylindre en zinc ou en laiton de ce tamis est placée une toile de laiton très fine, qui est tendue au moyen d'un anneau de 1,5 cm. de largeur. Les mailles de la toile doivent être des carrés avec 0,2 mm. de côté.

L'analyse mécanique à l'aide de l'appareil de *Schöne* doit être précédée de quelques opérations préliminaires qui sont effectuées une fois pour toutes.

Il faut déterminer le rapport exact entre la hauteur de la colonne d'eau ou la pression dans le piézomètre et la vitesse du courant dans la chambre à lévigation. La pression restant la même dans le piézomètre, la vitesse du courant dans la chambre à lévigation dépend d'abord du diamètre de cette dernière et ensuite de la largeur de l'orifice d'écoulement. Mais comme on ne peut pas mesurer directement ces deux dimensions, il faut trouver au moyen d'expériences directes la relation entre la pression et la vitesse du courant pour chaque chambre à lévigation et chaque combinaison de tubes d'écoulement avec le piézomètre.

On doit d'abord déterminer le diamètre de la chambre à lévigation en recherchant en même temps si celle-ci est suffisamment cylindrique. Un peu au-dessus de C (fig. 266), on fait une marque avec le diamant, puis on adapte sur G un tube en caoutchouc muni d'une pince et l'on établit l'entonnoir perpendiculairement sur un support. On verse alors dans l'appareil une quantité d'eau suffisante, de façon à expulser tout l'air de FG et des tubes en caoutchouc ; on ferme la pince et l'on rétablit le niveau dans l'entonnoir jusqu'à la marque. Avec une pipette on fait ensuite couler dans l'entonnoir une quantité d'eau mesurée (environ 50 C. C.) et l'on mesure l'élévation du niveau à l'aide d'une échelle ou mieux d'un cathétomètre.

Pratique de l'analyse. — Avant de procéder à l'analyse, il faut d'abord faire subir à la substance certaines préparations préliminaires. Si l'argile à essayer contient des corps organiques en grande quantité, il faut d'abord éliminer ceux-ci. La substance insoluble dans l'eau adhère plus ou moins solidement, même après une ébullition prolongée, aux corps minéraux, qui deviennent alors spécifiquement plus légers et acquièrent une valeur hydraulique autre que celle qui convient pour l'analyse par lévigation. Il arrive aussi fréquemment que les particules de substance humique s'agglomèrent en formant de nombreuses granulations. En outre, les radicules les plus fines ont une grande tendance à se feutrer au milieu du courant d'eau ; elles forment des masses dans lesquelles s'arrêtent un nombre plus ou moins grand de granulations, qui se trouvent ainsi soustraites à l'action de l'eau. Enfin, il peut aussi arriver facilement que ces restes organiques bouchent complètement ou partiellement l'orifice d'écoulement. Avec des terres sablonneuses, l'élimination des matières organiques n'offre aucune difficulté ; elle peut être effectuée par une simple calcination au contact de l'air. Lorsqu'on a affaire à des terres argileuses, pour lesquelles la calcination ne peut pas être employée, *Schöne* recommande de les faire bouillir pendant une heure au moins avec de l'eau, à laquelle on a ajouté 1 à 2 p. 100 d'un hydrate alcalin. Mais avec les argiles qui sont destinées à la fabrication des briques et des poteries, ce traitement par un hydrate alcalin ne devra être que rarement employé.

En outre, d'après *Schöne*, il est nécessaire dans beaucoup de cas de traiter à froid les substances à essayer par de l'acide chlorhydrique assez étendu, afin d'éliminer les carbonates, notamment les conglomérats de calcaire. Ces derniers ne sont désagrégés que partiellement et d'une manière très inégale, même par une ébullition continuée pendant longtemps. De plus, un grand nombre de terres riches en ces conglomérats donnent lorsqu'on les fait bouillir avec de l'eau une mousse qui ne disparaît que difficilement et rend par suite très difficile la lecture exacte du niveau dans le piézomètre. Il est nécessaire, après la dissolution de la chaux, d'éliminer aussi complètement que possible l'acide chlorhydrique retenu par la substance, parce que, d'après les recherches de *Th. Scheerer* et de *Fr. Schulze*, sa présence communique à l'eau employée pour la lévigation des propriétés particulières qui peuvent, paraît-il, faire sentir leur influence sur la séparation des différents éléments, du moins en ce qui concerne les particules les plus fines.

Lorsqu'on a affaire à des argiles riches en chaux, il serait convenable de les

léviguer une première fois telles quelles, et une seconde fois, après élimination de la chaux.

Lorsque les substances organiques et le carbonate de calcium ont été éliminés, si cela est nécessaire, on fait bouillir l'échantillon avec de l'eau.

On a déjà fait remarquer précédemment que, pour les argiles, l'ébullition avec l'eau doit en général être continuée pendant longtemps, afin d'obtenir une séparation complète de la substance argileuse d'avec les autres éléments.

Après l'ébullition, il faut d'abord éliminer les grains les plus grossiers, parce que, avec les faibles vitesses que l'on emploie au début de l'opération, le courant dans la partie inférieure étroite de l'entonnoir n'est pas assez fort pour maintenir en suspension des grains ayant un grand diamètre. Ceux-ci se déposeraient au fond et boucheraient la partie étroite de l'entonnoir.

Après l'ébullition, on verse donc le liquide sur le tamis à mailles de 0,2 mm. mentionné précédemment, puis, à l'aide de la fiole à jet, on fait tomber tout ce qui peut rester encore dans le vase et on lave, en agitant avec un pinceau ou une baguette de verre arrondie à son extrémité, jusqu'à ce que l'eau s'écoule presque complètement claire. Tous les grains dont le diamètre est supérieur ou égal à 0,2 mm. restent alors sur le tamis, et c'est à peine si l'on peut craindre que ce dernier retienne quelques particules qui pourraient être séparées dans l'appareil. On peut déterminer à part le résidu retenu par le tamis; mais il vaut mieux le réunir avec celui qui restera dans l'entonnoir et les peser ensemble. On verse le liquide trouble qui a traversé le tamis dans un vase aussi bas que possible, où on le laisse reposer pendant une ou deux heures, puis on décante ce qui ne s'est pas encore déposé au fond du vase et on ne soumet que le dépôt à la lévigation. On réunit ensuite les particules fines restées en suspension avec le produit le plus fin de la lévigation. Il est évident que, si la substance ne renferme pas de grains grossiers, le tamis devient inutile.

Maintenant, à l'aide du tuyau en caoutchouc *e* on réunit, comme le montre la figure 268, l'entonnoir A avec le tube B'B du réservoir C rempli d'eau. En ouvrant et en fermant à plusieurs reprises le robinet E, on élimine de *e* et de *c* toutes les bulles d'air, dont la présence entraverait la marche de l'opération. A l'aide d'un siphon, on vide ensuite l'entonnoir A presque complètement et, avec la fiole à jet, on y fait tomber l'échantillon. Pendant cette dernière opération, le robinet E doit être ouvert de façon que l'eau coule très lentement. Si l'on néglige cette précaution, l'entonnoir peut être facilement obstrué en *a* par des particules un peu grosses. La quantité d'eau à employer pour l'introduction de l'échantillon dans l'appareil doit être telle que, tout l'échantillon ayant été introduit, le niveau s'élève tout au plus jusqu'au point où commence la chambre à lévigation. On fait ensuite monter l'eau très lentement dans celle-ci. Si la vitesse la plus faible, avec laquelle on veut opérer, s'élève, par exemple, à 0,2 mm., la chambre à lévigation de 10 cm. de longueur doit se remplir en 500 secondes tout au plus.

On fixe ensuite le piézomètre *KK* sur l'entonnoir, en faisant en sorte qu'ils soient tous les deux en position parfaitement verticale, et l'on place le gobelet H sous l'orifice L. Aussitôt que l'eau commence à couler de cet orifice, on règle l'afflux de l'eau à l'aide du robinet, de façon que le niveau dans le tube piézo-

métrique arrive exactement à la hauteur qui, d'après la table (ou la courbe) que l'on a préalablement construite correspond à la plus petite vitesse à produire dans la chambre à lévigation. La mousse qui se forme, même après un traitement préalable par l'acide chlorhydrique, empêche souvent la lecture exacte du niveau de l'eau; dans ce cas, on fixe sur l'extrémité supérieure ouverte du piézomètre un tuyau en caoutchouc et l'on souffle plusieurs fois; de cette façon on obtient facilement une surface libre.

Maintenant on lève avec la vitesse la plus faible que l'on veut employer, jusqu'à ce que l'eau paraisse presque claire dans la partie supérieure de la chambre à lévigation. Dans cette partie de l'appareil, le liquide ne devient jamais complètement clair, excepté lorsque le courant se ralentit. Lorsque ce point est atteint, on place sous L (fig. 268) un autre gobelet de verre et l'on augmente l'intensité du courant, de façon à produire la vitesse immédiatement plus grande, vitesse déterminée au préalable et qu'on peut lire sur le piézomètre. On laisse de nouveau couler l'eau jusqu'à ce que le liquide paraisse presque clair dans la chambre à lévigation, on fait ensuite régner la troisième vitesse choisie, et l'on continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait obtenu le nombre désiré de groupes, qui sont compris dans des limites hydrauliques, que l'on peut à l'avance déterminer exactement.

Avec les vitesses les plus faibles jusqu'à 0,2 mm., il suffit de faire passer à travers l'appareil 2 litres de liquide. Il faut pour la vitesse de 0,2 à 0,5 mm. 3 litres, pour celle de 0,5 à 1 mm. 4 litres, et pour celles de 1 mm. 5 litres. Le résultat est d'autant plus exact que la quantité d'eau employée dans chaque expérience est plus grande. Les quantités indiquées sont cependant suffisantes. On laisse d'abord reposer les gobelets avec les liquides provenant de la lévigation — en les plaçant sur les planchettes D'D' — jusqu'à clarification complète de l'eau qu'ils renferment; on décante ensuite le liquide clair à l'aide d'un siphon, et avec la fiole à jet, on fait tomber le dépôt dans une petite capsule en porcelaine, où on le dessèche et le pèse. Les particules les plus fines, léviguées avec la vitesse la plus faible, ne se déposent qu'avec une extrême lenteur; on peut en général les calculer par différence. Si l'on veut les déterminer directement, il faut, d'après *Fr. Schulze*, ajouter à l'eau trouble une quantité de sesquicarbonate d'ammonium suffisante pour qu'elle en renferme 1 à 2 p. 100 environ. *H. Zwick* préfère évaporer directement à siccité le liquide trouble (2 litres), d'abord à feu nu et ensuite au bain-marie comme pour les autres produits de la lévigation.

Le résidu resté dans l'entonnoir en est retiré de la manière suivante. L'opération terminée, on ferme le robinet E, on retire le piézomètre de l'entonnoir, on sépare ce dernier de son support et l'on verse l'eau qu'il renferme dans un gobelet de verre; puis, tenant l'entonnoir renversé en position verticale au-dessus du gobelet, on fait couler un courant d'eau énergique, jusqu'à expulsion complète de toutes les particules qui se trouvaient dans l'entonnoir. On procède avec rapidité, afin d'éviter que le résidu ne se fixe dans la pointe de ce dernier.

Il est évident que le choix des vitesses à employer dans la chambre à lévigation offre une importance particulière. Il serait à désirer que les chimistes agriculteurs s'entendissent sur ce point pour l'analyse mécanique de la terre arable.

Zwick a employé jusqu'à présent les vitesses suivantes : 0,05, 0,5, 1,0, 2,0 et 3,0 mm.

Il serait peut-être convenable d'employer en outre, entre 0,05 et 0,5, une vitesse de 0,2 mm. environ. Actuellement on ne peut pas encore dire quelles sont en général les vitesses les plus convenables pour l'analyse des argiles. Si c'était possible, *Zwick* conseillerait d'employer comme vitesse la plus faible 0,01 mm. par seconde.

L'appareil de *Schöne* est commode à manier; celui qui peut opérer sûrement avec les anciens appareils, parviendra aussi facilement à obtenir des résultats satisfaisants avec celui de *Schöne*. Cependant une analyse mécanique d'après la méthode de *Schöne* exige plus de temps qu'avec les autres appareils; car la lévigation avec les faibles vitesses dure des heures pour chaque groupe de grains. Toutefois, on peut aussi sans danger, après avoir établi le niveau de l'eau dans le piézomètre, abandonner l'opération à elle-même et s'occuper d'autres travaux. Du reste, dans l'analyse chimique, les méthodes de séparation les plus exactes et les plus sûres sont aussi celles qui exigent le plus de temps.

L'appareil de *Schöne* fournit d'excellents résultats. Si l'on analyse plusieurs fois une seule et même substance à l'aide de cet appareil, on obtient des résultats assez concordants.

Comme on l'a dit précédemment, il ne peut pas être question ici d'une séparation absolue des parties argileuses et sablonneuses, parce que des particules argileuses fines sont toujours précipitées avec le sable qui se rassemble dans la partie inférieure de l'entonnoir. Si, pour éviter cet inconvénient, on augmente un peu la vitesse du courant, jusqu'à 1 mm. environ, de fines particules de sable sont entraînées avec les particules argileuses et la pureté de celles-ci est altérée. Il est donc nécessaire de suivre des règles parfaitement déterminées.

B. Analyse chimique de l'argile. — Comme pour l'analyse des silicates en général, il faut aussi pour les argiles commencer par pulvériser avec le plus grand soin une quantité suffisante de la matière à essayer et séparer à l'aide du tamis la partie grossière de la partie fine; cela est indispensable pour que l'on puisse compter sur une décomposition complète.

On doit supposer que presque toutes les argiles renferment les éléments suivants : alumine, acide silicique, fer, chaux, magnésie, alcalis, substances organiques et eau; la chaux, le fer et la magnésie ne manquent fréquemment presque complètement que dans la terre à porcelaine (kaolin). Dans quelques argiles on rencontre du fer sulfuré, ainsi que de l'acide phosphorique et de l'acide titanique.

Une véritable *analyse qualitative* sera par suite à peine nécessaire ou elle pourra consister simplement dans la recherche de la petite quantité des *substances solubles dans l'eau* dont le dosage n'est pas nécessaire, c'est-à-dire des chlorures de sodium et d'ammonium, du sulfate de calcium, du sulfate de protoxyde de fer, des substances organiques.

Recherche des éléments solubles dans l'eau. — Dans ce but, on pulvérise finement 2 gr. environ d'argile et on les fait bouillir pendant longtemps avec de l'eau. Le liquide filtré contient alors les substances solubles, qui peuvent être reconnues à l'aide des réactifs ordinaires. Si l'on fait ensuite digérer l'argile avec

un peu d'acide chlorhydrique très étendu, on peut aussi facilement découvrir, à l'aide des réactifs connus, l'alumine, l'acide silicique, la chaux, la magnésie, le peroxyde de fer, les alcalis. Si l'on fait bouillir l'argile avec une solution de carbonate de sodium, il se dissout des quantités assez grandes d'acide silicique ; si on la chauffe avec un peu d'acide sulfurique étendu, puis si l'on évapore ce dernier, la partie argileuse se décompose entièrement et presque tout l'acide silicique se sépare.

1. *Analyse quantitative de l'argile d'après Frésenius¹ et C. Bischof.* — Un échantillon moyen de l'argile séchée à l'air, préparé avec quelques kilogrammes de la substance, est divisé en 5 ou 6 portions de 1 à 2 gr. chacune ; chaque portion exactement pesée sert pour le dosage d'un seul élément.

1. *Teneur en eau.* — Environ 2 gr. d'argile séchée à l'air sont introduits dans un creuset de platine et maintenus à la température de 120°, jusqu'à ce que le poids ne change plus. Les dernières pesées doivent être effectuées à des intervalles d'une heure environ. La diminution de poids indique la proportion de l'eau hygroscopique (A).

Pour déterminer l'eau que l'argile absorbe au contact de l'air humide, on place l'échantillon ainsi desséché sous une cloche au-dessus d'une capsule contenant de l'eau et on l'y laisse pendant 8 à 10 jours, puis on pèse de nouveau. L'augmentation du poids donne la quantité de l'eau ainsi absorbée (B). La proportion de l'eau totale (C) est égale à la somme de A et de B.

Maintenant on dessèche l'échantillon d'abord lentement, puis on le calcine fortement pendant longtemps au contact de l'air, jusqu'à ce que deux pesées consécutives soient concordantes. On obtient de cette manière la *perte totale par calcination*, qui représente l'eau totale, les substances organiques et les autres éléments volatils, s'il y en a. Soit D cette perte ; la quantité des autres substances volatiles (organiques, etc.) est alors $D - C$ et l'on peut trouver la proportion des corps organiques par différence, lorsque l'analyse a fait connaître les autres corps volatils (par exemple, l'acide carbonique, le soufre, etc.).

Substances organiques. — Si l'argile renferme des quantités un peu grandes de substances organiques (charbonneuses ou autres), ce que l'on peut déjà reconnaître lors de la calcination de l'échantillon précédent, on les dose indirectement de la manière suivante : On introduit 1 gr. de l'argile réduite en poudre dans un creuset brasqué, on le couvre, puis on le place dans un second creuset et l'on chauffe au rouge pendant 15 minutes, de façon que l'eau puisse se dégager sans qu'il se produise de combustion ; on peut aussi empêcher celle-ci en faisant passer pendant la calcination, dans le creuset contenant l'argile, un courant d'acide carbonique. La différence entre la perte de poids de l'argile ainsi calcinée et la perte totale par calcination représente la teneur en substance organique.

3. *Acide silicique total.* — Pour cette détermination, on désagrège par le carbonate de sodium et de potassium un nouvel échantillon de 1 à 2 gr. de l'argile séchée à l'air. A cet effet, on introduit l'argile dans un grand creuset en platine, on y ajoute 5 à 6 fois son poids de carbonate de sodium et de potassium sec, on

¹ *Analyse quantitative*, 4^e édition française, p. 829.

mélange bien avec une baguette de verre, on couvre le creuset et on le chauffe sur une lampe à gaz ou à alcool à double courant d'air, ou sur le chalumeau à gaz, ou enfin dans un feu de charbon, mais en le plaçant dans un creuset de Hesse et remplissant l'intervalle qui sépare les deux vases avec de la magnésie calcinée. On élève graduellement la température, afin que l'acide carbonique se dégage lentement et sans produire de projection, et l'on continue de chauffer jusqu'à ce que la masse portée au rouge vif soit en fusion tranquille et ne dégage plus de bulles. Au bout d'une heure environ, la désagrégation est terminée; on retire alors le creuset du feu à l'aide d'une pince et on le pose sur une plaque de fer, épaisse et froide, sur laquelle il se refroidit rapidement, et l'on peut ensuite enlever complètement en un seul morceau la matière fondue.

On place dans un gobelet de verre la masse fondue ou mieux le creuset avec son contenu, on y ajoute 10 à 15 fois son poids d'eau distillée, on chauffe pendant une demi-heure, puis on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique. On couvre le gobelet avec une lame de verre, afin qu'on ne perde pas les gouttes de liquide projetées par l'acide carbonique, mais pour qu'on puisse les rejeter dans la solution.

On retire le creuset de la solution et on le lave avec de l'eau distillée, que naturellement on verse dans le gobelet. On continue de chauffer la solution chlorhydrique, afin de dégager tout l'acide carbonique. La solution s'éclaircit et l'on y voit flotter des flocons d'acide silicique. On l'évapore à sec au bain-marie, puis on chauffe pendant quelques minutes au milieu d'un léger courant d'air, en remuant fréquemment, jusqu'à ce que tous les grumeaux soient bien divisés, desséchés à fond et qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides. On laisse ensuite refroidir, on humecte la masse avec de l'acide chlorhydrique, de façon qu'elle soit à demi-fluide, on laisse reposer une heure, on chauffe de nouveau au bain-marie, on étend avec de l'eau bouillante, on laisse déposer et l'on décante. Sur l'acide silicique resté au fond du vase on verse deux ou trois fois quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on chauffe, on étend et on décante. On porte ensuite le précipité sur un filtre, on le lave complètement à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage évaporée sur un verre de montre ne laisse plus de résidu, on dessèche et l'on calcine en poussant à la fin la température aussi haut que possible, on laisse refroidir et l'on pèse l'acide silicique. On répète la calcination et la pesée subséquente.

Il faut essayer la pureté de l'acide silicique ainsi obtenu à l'aide de l'acide fluorhydrique. Dans ce but, on l'arrose avec ce dernier et un peu d'acide sulfurique et l'on évapore; si l'acide silicique est pur, il se volatilise complètement sous forme de fluorure de silicium. S'il reste un résidu notable (ce qui arrive avec les argiles riches en silice), il faut retrancher son poids de celui de l'acide silicique et en faire l'analyse. A cet effet, on le fond avec du bisulfate de potassium et dans la solution on dose l'acide titanique et l'alumine qui peuvent être présents. Pour doser celui-là, on étend fortement la solution et l'on fait bouillir pendant longtemps en remplaçant l'eau qui s'évapore; l'acide titanique est ainsi précipité et on peut le laver, le dessécher, le calciner et le peser. Pour l'alumine on suit la méthode indiquée au n° 5.

4. *Acide silicique non combiné et sable.* — Pour déterminer ces corps, on

chauffe pendant 10 à 12 heures, dans un creuset de platine, avec une grande quantité d'acide sulfurique pur (exempt de plomb) assez concentré, un nouvel échantillon d'environ 2 gr. de l'argile séchée à l'air. Il faut avoir soin de ne pas évaporer complètement l'acide sulfurique en excès. On laisse refroidir, on étend avec beaucoup d'eau, on lave, on fait encore bouillir le résidu avec de l'acide sulfurique, on étend de nouveau et on lave, on porte sur un filtre desséché et taré le résidu de silice avec le sable, on lave, on dessèche à 100° et l'on pèse.

De cette quantité d'acide silicique total on sépare le sable en introduisant la masse dans une capsule en platine et la faisant bouillir avec une solution de carbonate de sodium, jusqu'à ce qu'il se forme à la surface une pellicule saline. On étend ensuite avec de l'eau, on laisse la liqueur se clarifier, on filtre pour séparer le résidu de sable, on lave, on calcine et on pèse.

Suivant *A. Mitscherlich*, le sable quartzeux peut aussi être séparé des silicates qui s'y trouvent mélangés par *chauffage avec un peu d'acide sulfurique dans un tube fermé*. On introduit 1 gr. environ d'argile en poudre fine et desséchée dans un tube épais en verre de Bohême difficilement fusible, fermé par un bout et dont l'autre bout est un peu étiré, puis on ajoute un mélange de 3 parties d'acide sulfurique concentré et de 1 partie d'eau, on ferme le tube à la lampe et on le chauffe dans un tube en fer forgé. Après refroidissement, on ouvre le tube, on fait tomber son contenu dans une capsule en platine ou en porcelaine et maintenant on dose l'acide silicique comme il a été dit au n° 3. Le protoxyde de fer entre aussi en dissolution et on peut également le doser exactement par titrage au moyen du caméléon (voy. p. 180).

Détermination des formes sous lesquelles se trouve l'acide silicique. — L'analyse précédente fait connaître la composition brute de l'argile, mais il est aussi important de savoir combien il y a de *silice en combinaison avec les bases* (silicates) (A), combien il y en a à l'état d'*hydrate* (B) et enfin combien à l'état de *sable quartzeux* ou de *silicates mélangés sous forme de sable* (par exemple *sable feldspathique*) (C).

Pour ces déterminations on procède de la manière suivante :

On chauffe pendant 10 à 12 heures 1 à 2 gr. environ d'argile séchée à l'air avec une grande quantité d'acide sulfurique pur très concentré et additionné d'un peu d'eau; à la fin on n'élève pas la température assez haut pour chasser complètement l'acide sulfurique. On laisse refroidir, on étend avec de l'eau et on lave le résidu, qui contient $A + B + C$; on le porte encore humide par petites portions dans une capsule en platine ou en porcelaine, où on le traite par une solution de carbonate de sodium et on jette la liqueur bouillante sur un filtre taré. On retourne ensuite le résidu dans la capsule de platine, on le fait bouillir encore une fois avec la solution de carbonate de sodium, on lave le résidu insoluble d'abord à l'eau bouillante, puis avec de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique, enfin avec de l'eau pure, on le calcine et on le pèse. On obtient ainsi la quantité du *sable* (C). L'acide silicique A et B est passé dans la solution alcaline. On acidifie celle-ci avec de l'acide chlorhydrique et l'on y dose l'acide silicique (A + B) comme il a été dit au n° 3.

Si la quantité de $A + B + C$ est égale à l'acide silicique total trouvé précédemment, c'est que le sable est du quartz pur; si elle est plus grande, une

partie du sable est la poudre sablonneuse d'un silicate (de feldspath, par exemple). Dans ce cas $A + B$ est retranché de l'acide silicique total; la différence est alors C (*sable quartzeux*). Si l'on voulait connaître plus à fond la composition du sable, il faudrait en faire une analyse particulière.

Enfin, pour trouver le poids de la silice qui se trouve sous forme d'*hydrate d'acide silicique* (B), on fait bouillir à plusieurs reprises 2 gr. environ de l'argile séchée à l'air avec du carbonate de sodium et dans le liquide filtré on dose l'acide silicique par évaporation avec de l'acide chlorhydrique. Si l'on retranche cette quantité (B) de $A + B$, on obtient A .

5. *Alumine et peroxyde de fer*. — Le liquide filtré provenant de la séparation de l'acide silicique total (3) (ainsi que l'alumine qui a pu rester précédemment comme résidu et que l'on doit dissoudre dans l'acide chlorhydrique) est bouilli après addition de quelques gouttes d'acide azotique fumant, jusqu'à expulsion de la majeure partie de l'acide libre et ensuite étendu avec de l'eau; de la solution bouillante on précipite l'alumine avec le peroxyde de fer par l'ammoniaque en léger excès. On fait ensuite bouillir le liquide jusqu'à disparition de toute odeur ammoniacale, on étend fortement avec de l'eau chaude, on laisse déposer, on décante, on laisse toute l'eau de lavage traverser le filtre et enfin on fait aussi tomber sur ce dernier le précipité d'alumine et de peroxyde de fer, afin de le laver à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante. On dessèche le précipité et on le calcine, en employant à la fin la flamme oxydante du chalumeau à gaz, puis on laisse refroidir et l'on pèse. Le poids trouvé représente l'alumine et le peroxyde de fer.

On peut aussi procéder de la manière suivante, d'après *Frésenius*: On mélange avec du carbonate de baryum pur en excès la solution chlorhydrique bouillie avec de l'acide azotique et étendue d'eau, on laisse digérer à froid pendant 24 heures, on filtre et on lave, d'abord par décantation et ensuite sur le filtre, le précipité consistant en hydrate d'alumine et un peu d'hydrate de peroxyde de fer et de carbonate de baryum, on le dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique, on précipite le baryum par l'acide sulfurique et l'on filtre. On partage, en mesurant ou en pesant, le liquide filtré en deux parties égales a et b . On précipite a par l'ammoniaque, on décante, on filtre à chaud, on lave bien, on dessèche, on calcine (comme plus haut) et on pèse; le poids trouvé, multiplié par deux donne l'alumine et le peroxyde de fer. On concentre la moitié b du liquide filtré et l'on y dose le peroxyde de fer à l'aide du protochlorure d'étain (voy. p. 184), ou bien on la mélange avec du tartrate de potassium, de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium et l'on dose le fer à l'état de sulfure, puis on calcule la quantité de peroxyde correspondant à ce dernier et on la multiplie par 2. La teneur en alumine est alors égale à $a - b$. Dans cette méthode de dosage du fer la solution est mélangée avec du tartrate neutre de potassium pur et une lessive de potasse ou de soude pure, puis avec du sulfure d'ammonium (ou de sodium), tant qu'il se forme un précipité. On laisse celui-ci se déposer, on décante, on agite bien avec de l'eau chargée de sulfure d'ammonium, on décante encore, puis on verse le précipité sur le filtre et on le lave avec de l'eau contenant du sulfure d'ammonium. On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, on neutralise l'acide par le carbonate de sodium, puis on mélange la solution avec une lessive

de potasse chauffée à l'ébullition. Le fer, qui se trouve sous forme de perchlorure, est précipité à l'état d'hydroxyde. On sépare ce dernier par le filtre, on le lave, on le redissout dans l'acide chlorhydrique en ajoutant quelques gouttes d'acide azotique et l'on fait bouillir, enfin on précipite par l'ammoniaque, on filtre, on dessèche et on pèse.

Pour essayer la pureté de l'alumine séparée, on la broie sous l'eau, on la dessèche, on la fond avec du sulfate de sodium et on dissout la masse fondue dans un excès d'eau ; si le résidu n'est pas floconneux, on le chauffe encore avec de l'acide sulfurique étendu, exempt de plomb, on concentre fortement, on redissout et l'on obtient ainsi en flocons légers l'acide silicique qui peut se trouver présent. On sépare celui-ci par filtration, on le lave, on le pèse, on l'essaye par l'acide fluorhydrique (voy. plus haut) et, si l'on reconnaît qu'il est pur, on retranche son poids de celui de l'alumine, puis on l'ajoute à l'acide silicique obtenu précédemment.

6. *Chaux et magnésie.* — Le liquide filtré provenant de la précipitation de l'alumine et du peroxyde de fer (E) contient les combinaisons solubles du calcium et du magnésium ; ces combinaisons se trouvent également dans le liquide filtré obtenu lors du dosage de l'acide silicique (L) ; avant de pouvoir être employé au dosage de la chaux et de la magnésie, ce dernier liquide doit être bouilli avec quelques gouttes d'acide azotique après avoir été étendu ; il faut ensuite le mélanger avec du bicarbonate de sodium pour précipiter le fer et l'alumine et séparer le précipité par filtration.

On acidifie avec de l'acide chlorhydrique l'un ou l'autre des liquides précédents et l'on concentre par évaporation ; à la solution bouillante, contenue dans un gobelet de verre, on ajoute de l'oxalate d'ammonium en excès, puis un peu d'ammoniaque jusqu'à ce que le liquide en répande l'odeur. On couvre le gobelet de verre et on l'abandonne pendant 12 heures au moins dans un lieu chaud, jusqu'à ce que le précipité d'oxalate de calcium se soit complètement déposé. On verse avec précaution sur un filtre le liquide clair surnageant le précipité, on mélange ce dernier avec de l'eau chaude, puis on le verse sur le filtre et on le lave. Il faut avoir soin de ne jamais rejeter de nouveau du précipité sur le filtre, avant que le liquide qui se trouvait sur ce dernier soit complètement égoutté ; sans cette précaution le liquide passe trouble.

On dessèche le précipité d'oxalate de calcium, on le sépare du filtre et on le chauffe au rouge faible dans un creuset de platine. On incinère à part le filtre, sur lequel on a soin de ne laisser que le moins possible d'oxalate de calcium, et l'on ajoute le résidu au précipité après un chauffage de 5 à 10 minutes, on porte le creuset sous l'exsiccateur, on le laisse refroidir, après quoi on pèse le résidu de carbonate de calcium. Comme il peut arriver que l'on chauffe trop fortement et qu'une partie du carbonate de calcium soit ainsi transformée en oxyde de calcium, il faut après la pesée mélanger le précipité avec un peu d'eau et y rechercher à l'aide du papier de curcuma la présence de l'oxyde de calcium. Si le papier est coloré en brun, on met un peu de carbonate d'ammonium dans le creuset, on dessèche, on calcine encore une fois avec précaution et l'on pèse.

On peut aussi transformer le précipité en oxyde de calcium et le peser sous

cette forme ; dans ce cas, on le chauffe au rouge blanc pendant 15 minutes environ sur un chalumeau à gaz et le pèse après refroidissement. Le calcium peut également être dosé sous forme de sulfate¹.

Le liquide filtré provenant du dosage du calcium sert pour la séparation du *magnésium* à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On le mélange avec un excès de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque, puis on ajoute à la liqueur claire un excès de solution de phosphate de sodium, on agite et on laisse reposer pendant 12 heures. On porte ensuite le précipité sur un filtre, on le lave lorsqu'il ne passe plus rien avec un mélange de 3 parties d'eau et de 1 partie d'ammoniaque liquide à 0,96 de densité, jusqu'à ce que quelques gouttes du liquide filtré, mélangées avec de l'acide azotique et un peu d'azotate d'argent, ne donnent ni précipité ni opalescence, puis on le dessèche. On met ensuite le précipité dans un creuset de platine, on le chauffe peu à peu au rouge intense, on incinère le filtre et on ajoute la cendre au précipité. Il faut calciner jusqu'à poids constant.

7. *Alcalis*. — Pour doser les alcalis, on désagrège un nouvel échantillon de 2 gr. d'argile séchée à l'air au moyen de l'acide fluorhydrique, d'après la méthode de *Brunner* ou de *Berzélius*.

D'après la première méthode, on met l'échantillon dans une petite capsule en platine, on l'humecte avec de l'acide sulfurique et on place le tout dans une boîte en plomb, dans laquelle on dégage de l'acide fluorhydrique gazeux en faisant agir de l'acide sulfurique sur du spath fluor. En chauffant doucement on peut hâter le dégagement de l'acide fluorhydrique et par suite la désagrégation, et terminer celle-ci en quelques heures. Le résidu ne contient alors que des sulfates et des silico-fluorures métalliques. On évapore un peu l'acide sulfurique et l'on traite le résidu par l'acide chlorhydrique et l'eau. On peut aussi, pour produire la désagrégation, faire passer un courant de gaz fluorhydrique se dégageant d'un appareil en plomb sur la substance contenue dans une nacelle en platine enfermée elle-même dans un tube en plomb.

D'après la méthode de *Berzélius*, on emploie une solution aqueuse d'acide fluorhydrique ; on verse cette solution sur la substance contenue dans une capsule en platine et additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, et on laisse digérer au bain-marie. A la fin, on chauffe plus fortement, jusqu'à expulsion de l'acide en excès, on humecte fortement la masse refroidie avec de l'acide chlorhydrique concentré, on laisse reposer pendant quelques heures, on ajoute de l'eau et on chauffe légèrement ; tout doit se dissoudre, si la décomposition est complète. D'après cette méthode, on obtient tout d'abord par perte l'*acide silicique total*.

On mélange la solution obtenue avec une solution de baryte caustique en léger excès, afin de séparer l'acide sulfurique, l'alumine, le peroxyde de fer et la magnésie. On filtre et on lave le précipité ; on traite le liquide filtré à une douce chaleur par le carbonate d'ammonium, on filtre pour séparer le précipité de carbonate de calcium, on évapore le liquide acidifié, on expulse le chlorure d'ammonium en calcinant légèrement le résidu, on redissout ce dernier, on acidifie de

¹ Voy. *FRÉSERIUS*, *Analyse quantitative*, 4^e édition française, p. 198.

nouveau et l'on traite par le carbonate d'ammonium, on calcine et on redissout encore. Dans la solution se trouvent maintenant les chlorures alcalins.

Pour doser le *potassium*, on mélange la liqueur avec un excès d'une solution concentrée de chlorure de platine pur, on évapore le précipité de chlorure de platine et de potassium à consistance sirupeuse, on l'arrose avec de l'alcool à 80°, après quoi on porte le précipité sur un filtre desséché et taré. On le lave à l'alcool, on le dessèche à 130° et on le pèse (voy. p. 431 et suiv.).

Pour le dosage du *sodium*, on évapore la liqueur alcoolique filtrée, jusqu'à expulsion complète de l'alcool, on étend avec de l'eau, on chauffe légèrement en ajoutant de la limaille de fer, afin de précipiter le platine resté en solution, on filtre, on ajoute du chlore au liquide filtré afin de transformer le protochlorure de fer en perchlorure, on précipite l'hydroxyde de fer par l'ammoniaque, on sépare celui-ci par filtration et l'on dose le chlorure de sodium dans le liquide filtré.

8. *Soufre*. — Le soufre (qui peut être sous forme de sulfures métalliques) est dosé dans une portion plus grande, 5 gr. environ, de l'argile séchée à l'air. Dans un ballon sec on mélange l'échantillon avec du chlorate de potassium en poudre, exempt d'acide sulfurique, en ajoutant peu à peu de l'acide chlorhydrique modérément concentré. On couvre le ballon avec un verre de montre, on laisse reposer pendant longtemps, puis on chauffe modérément à la fin au bain-marie, jusqu'à ce que le liquide ne sente plus le chlore. Lorsque tout le soufre a été ainsi oxydé, on étend avec beaucoup d'eau, et l'on filtre pour séparer ce qui ne s'est pas dissous ; après évaporation de l'acide en excès, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. La précipitation doit être effectuée dans la solution presque bouillante, et il faut aussi chauffer pendant que se forme le dépôt du précipité de sulfate de baryum ; on verse ensuite le liquide clair sur un filtre, on mélange de nouveau le précipité avec de l'eau bouillante, on laisse déposer, on verse le liquide et enfin le précipité sur le filtre, on lave, on dessèche, on calcine modérément le sulfate de baryum et on le pèse, pour calculer ensuite avec son poids la quantité de l'acide sulfurique.

II. *Analyse abrégée de l'argile d'après Richters*. — De l'argile à essayer on pèse 3 à 4 gr., on les dessèche à 120° et on les traite par l'acide fluorhydrique jusqu'à désagrégation complète. Au produit résultant de ce traitement on ajoute de l'acide chlorhydrique et l'on divise en trois parties la solution chlorhydrique des sulfates ainsi obtenus. La première partie sert pour le dosage du *calcium* et du *magnésium*, la seconde pour celui de l'*aluminium* et du *fer*, la troisième pour celui des *alcalis*.

Première partie (calcium et magnésium). — On précipite l'alumine et le peroxyde de fer par l'ammoniaque et l'on filtre ; du liquide filtré on sépare le calcium par l'oxalate d'ammonium, et dans le liquide séparé par filtration de l'oxalate de calcium on précipite le magnésium par le phosphate de sodium. Avec le poids des précipités desséchés on calcule la quantité du calcium et du magnésium.

Deuxième partie (alumine et peroxyde de fer). — Dans cette partie de la solution on dose le fer en réduisant par le zinc le peroxyde en oxydule et titrant ce dernier avec le caméléon ; en retranchant la quantité de peroxyde de fer corres-

pendant à l'oxydule trouvé de l'alumine + le fer obtenus avec la première partie on a aussi la proportion de l'alumine.

Troisième partie (alcalis). — L'acide sulfurique, l'alumine, le peroxyde de fer et la manganèse sont précipités par la baryte caustique et séparés par filtration. Au liquide filtré on ajoute du carbonate d'ammonium, on évapore, on filtre pour séparer le précipité, on évapore le liquide à siccité et enfin on calcine le résidu pour éliminer le chlorure d'ammonium. On ajoute de l'eau au résidu, on précipite encore par le carbonate d'ammonium les dernières traces de terres, on filtre, on évapore encore à siccité, on calcine faiblement le résidu, on pèse les chlorures alcalins et l'on sépare le potassium d'avec le sodium au moyen du chlorure de platine.

Dosage du sable mélangé mécaniquement avec l'argile. — Dans une capsule en platine on chauffe pendant 12 heures à 250-300° 1 gr. d'argile avec de l'acide sulfurique assez concentré, on ajoute de l'eau, on filtre pour isoler l'acide silicique séparé des combinaisons et le sable mélangé mécaniquement, puis on lave le précipité. On dissout ensuite l'acide silicique qui se trouvait primitivement combiné avec une solution bouillante de carbonate de sodium contenant un peu d'hydroxyde; on reconnaît que la dissolution est complète, lorsque le liquide filtré, mélangé avec du chlorure d'ammonium, n'est plus troublé par la précipitation d'acide silicique. Le sable qui reste est porté sur un filtre, puis lavé, calciné et pesé.

Acide silicique total. — On dose comme à l'ordinaire, en désagrégeant 1 gr. d'argile par le carbonate de sodium et de potassium, l'acide silicique combiné et le sable.

III. *Analyse rationnelle de l'argile d'après Seger et Aron.* — On commence d'abord par soumettre l'argile à la lévigation, afin d'obtenir la *substance argileuse* proprement dite avec une grosseur de grain de 0,01 mm. (voy. p. 1059). La substance argileuse ainsi obtenue est desséchée à 100-150° et pesée. On la traite ensuite par l'acide chlorhydrique, afin d'éliminer le carbonate de calcium et l'hydroxyde de fer qu'elle peut contenir; on lave, on dessèche et on pèse. Maintenant on désagrège la substance argileuse en la traitant à chaud pendant 12 à 15 heures, dans une capsule en platine, par l'acide sulfurique. Le silicate est ainsi décomposé, et la silice se sépare tandis que l'alumine est dissoute par l'acide sulfurique. On traite le résidu d'acide silicique par le carbonate de sodium bouillant (ou le carbonate de potassium et desodium), qui dissout l'acide silicique séparé du silicate par l'acide sulfurique. On recommence ensuite le traitement par l'acide sulfurique et celui par le carbonate de sodium, jusqu'à ce que ce dernier n'enlève plus d'acide silicique au résidu. Dans la solution se trouve maintenant toute l'argile, tandis que le résidu renferme toute la partie insoluble (sable quartzeux, débris de minéraux). On lave le résidu, on le dessèche, on le calcine et on le pèse. En le désagrégeant et l'analysant comme il a été dit précédemment, on obtient sa teneur en acide silicique et en bases (aluminium, fer, calcium, magnésium). Si maintenant on effectue une analyse chimique du mélange, c'est-à-dire si l'on détermine sa teneur totale en acide silicique, en alumine, etc.; si on opère la désagrégation par l'acide sulfurique comme il vient d'être dit, etc., et si on analyse le résidu insoluble dans ce dernier, on peut, en admettant que ce résidu

soit de nature feldspathique, calculer la quantité des débris de minéraux et de la substance argileuse.

Seger, en soumettant à l'analyse élémentaire et aux désagréments par l'acide sulfurique une argile à briques de Rathenow, a obtenu les résultats suivants :

	Teneur totale.	Le résidu insoluble dans l'acide sulfurique contient :
Acide silicique.	61,50	35,94
Oxyde d'aluminium.	18,57	} 2,50
Peroxyde de fer	6,66	
Oxyde de calcium	0,85	
Oxyde de magnésium.	1,20	
Oxydes de potassium et de sodium.	3,30	1,23
Eau	8,29	—
	<hr/> 100,47	<hr/> 39,87

Le feldspath renferme pour 1 partie d'alumine (et de peroxyde de fer) 3,51 d'acide silicique. D'après la première analyse, le résidu insoluble de l'argile contient 2,5 pour 100 d'alumine (et d'oxyde de fer), qui correspond (2,5 : 3,51) à 8,775 pour 100 d'acide silicique, avec lequel ils sont combinés. En retranchant ces 8,775 pour 100 de 35,94, on obtient pour le sable quartzueux 27,165 pour 100.

La quantité des débris minéraux s'élève à 12,705 pour 100 et se compose de :

Oxyde d'aluminium et peroxyde de fer	2,5	p. 100
Oxyde de magnésium.	0,2	»
Oxydes de potassium et de sodium.	1,23	»
Acide silicique	8,775	»
	<hr/> 12,705	p. 100

Ces débris minéraux + le sable quartzueux s'élèvent ensemble à 39,87 pour 100 ; par conséquent, la teneur de l'argile en substance argileuse est égale à 100 - 39,87 = 60,13 pour 100, il résulte de là que l'argile de Rathenow offre, d'après l'analyse rationnelle, la composition immédiate suivante :

Quartz	27,61	p. 100
Feldspath et autres débris minéraux	12,705	»
Substance argileuse.	60,13	»
	<hr/> 100,00	p. 100

On peut trouver immédiatement la composition de cette substance argileuse, si l'on retranche la partie insoluble dans l'acide sulfurique de l'acide silicique et de l'alumine, etc., ou de la teneur totale en ces substances. Dans l'exemple que nous avons choisi, la substance argileuse offre la composition suivante :

Acide silicique.	(61,50 - 35,94) =	25,56	p. 100
Oxyde d'aluminium.	(18,87 - 2,50) =	16,37	»
Peroxyde de fer	(6,66)	=	6,66 »
Oxyde de calcium	(0,85)	=	0,85 »
Oxyde de magnésium.	(1,20 - 0,20) =	1,00	»
Oxydes de potassium et de sodium.	(3,30 - 1,23) =	2,07	»
Eau	(8,29)	=	8,29 »

Au lieu de traiter par le carbonate de potassium et de sodium le résidu du traitement du feldspath de la substance argileuse par l'acide sulfurique, on peut aussi (d'après *Lindhorst*) le désagréger par l'acide sulfurique et déterminer l'acide silicique par perte. Ce procédé permet en même temps de doser exactement les alcalis.

Le dosage du feldspath par l'analyse rationnelle est tout à fait convenable pour les produits frittés de la céramique (porcelaines, glaçures, etc.), parce que, dans ce cas, aux hautes températures employées, le feldspath devient chimiquement actif.

C. Analyse pyrométrique de l'argile. — La manière dont une argile se comporte au feu offre une extrême importance, car suivant qu'elle est facilement ou difficilement fusible ou réfractaire, on pourra l'employer à des usages différents et parfaitement déterminés. On comprend donc que les conditions qui font que l'argile est plus ou moins réfractaire soient l'objet d'un examen approfondi et que l'essai pyrométrique prenne la première place à côté de l'analyse chimique.

Les recherches de *Bischof* et de *Richters* montrent d'une manière évidente que la façon dont une argile se comporte au feu dépend de sa teneur en alumine, en acide silicique et en flux, et que de deux argiles la plus difficilement fusible est celle qui contient le plus d'alumine par rapport à la quantité aussi bien de l'acide silicique que du flux. Si dans les deux argiles la proportion de l'alumine et du flux est la même, la plus difficilement fusible est celle qui renferme le moins d'acide silicique et inversement; si la proportion de l'acide silicique est la même, la résistance au feu est aussi la même.

Avec *Bischof* on peut aller encore plus loin et, se basant sur les quantités des corps précédents déterminées par l'analyse chimique, calculer: 1° combien il y a d'alumine pour une partie de flux, et 2° combien il y a d'acide silicique pour une partie d'alumine; on obtient ainsi deux valeurs dont l'une est le *rapport du flux* et l'autre le *rapport de l'acide silicique* (à l'alumine).

Dès qu'une argile appartient à la classe des argiles réfractaires, le plus petit de ces rapports est, comme le montre l'expérience, celui de l'acide silicique.

La meilleure argile de Saarau contient pour 19,25 parties d'alumine, 1 partie de flux et pour 1 partie d'alumine 1,58 parties d'acide silicique.

Si l'on divise le rapport des flux par celui de l'acide silicique, on obtient un quotient dont la grandeur indique la valeur pyrométrique de l'argile (dans l'exemple que nous venons de citer, ce quotient est $\frac{19,25}{1,58} = 13,95$). Il résulte de

de là que ce quotient augmentera ou diminuera dans la même proportion que la résistance au feu augmente ou diminue. Avec les meilleures argiles réfractaires il s'élève jusqu'à 14, il tombe au-dessous de 1 avec de l'argile à briques.

Bischof a pensé que l'on pouvait établir ces quotients, parce que, étant calculés d'après les analyses des argiles, ils s'accordent en réalité avec les résultats fournis par l'essai pyrométrique. Si le calcul des quotients de la résistance au feu d'après l'analyse chimique ne rendait pas superflu l'essai pyrométrique, celui-ci pourrait donner des indications pour juger la qualité de la matière brute soumise à l'examen. Cela s'applique tout spécialement aux argiles réfractaires. Ces dernières sont généralement plus pures et presque entièrement formées de

la substance argileuse (silicate d'aluminium hydraté) ; si elles renferment des substances étrangères en petite quantité, elles se rapprochent beaucoup par la manière dont elles se comportent au feu de la substance argileuse, c'est-à-dire qu'elles sont réfractaires. Si lors de la cuisson on élève la température de plus en plus haut, ces argiles finissent par se ramollir, et alors tous les éléments constitutants se mélangent assez uniformément et forment entre eux de nouvelles combinaisons chimiques.

Cette uniformité dans la constitution physique des éléments de l'argile permet de tirer, des résultats de l'analyse chimique de la matière, des conclusions sur la manière dont celle-ci se comporte au feu. Il en est autrement avec les argiles impures, non réfractaires, avec les argiles à briques, par exemple. Il est vrai qu'elles doivent aussi leur plasticité à la substance argileuse, dont la quantité est toutefois généralement beaucoup moindre, tandis que la proportion des autres substances tout à fait différentes par leurs propriétés physiques, du sable quartzéux, du sable argileux, etc., augmente à tel point que ces substances forment la masse principale. Mais la manière dont les éléments constitutants de ce mélange se comportent au feu, la substance argileuse d'une part, les substances qui l'accompagnent d'autre part, est tout à fait différente. A une certaine température encore peu élevée il se produit déjà un ramollissement, un frittage des éléments facilement fusibles, qui se combinent entre eux, tandis que la substance argileuse et le sable restent encore complètement indifférentes et ne participent pas à l'action chimique. Il résulte de là que les conclusions tirées de l'analyse chimique de ces argiles sur la valeur pyrométrique ou les quotients pyrométriques calculés doivent être tout à fait incertains et par conséquent sans valeur. Les règles tracées par *Bischof* relativement à la teneur en substance argileuse, en acide silicique et en flux, et les conclusions sur le degré de la résistance au feu que l'on peut en déduire ne devront par conséquent être appliquées qu'avec réserve, et l'analyse chimique devra nécessairement être toujours accompagnée de l'essai pyrométrique.

L'essai pyrométrique des argiles est pratique ou scientifique.

I. *Essai empirique de la résistance au feu.* — Dans les fabriques, on effectue l'essai suivant pour les produits réfractaires. On partage en deux parties un morceau d'argile séchée à l'air. On en cuit une moitié, on pulvérise les deux parties séparément, on les mélange intimement en les triturant ensemble, on humecte le mélange et on en façonne un certain nombre d'échantillons cylindriques ou d'une autre forme, qu'après dessiccation on expose pendant longtemps dans un fourneau à l'action d'un feu de forge intense, en plaçant les uns dans des vases en argile ouverts, les autres dans des vases fermés. Après la cuisson, les échantillons se présentent avec leur forme primitive plus ou moins altérée, leur cassure est plus ou moins nette, avec ou sans éclat ou vitrification ou autres signes évidents d'un ramollissement ou d'une prise en masse. L'argile est d'autant plus réfractaire que ces caractères sont moins accentués.

Cet essai doit être effectué à une température déterminée, à laquelle il faut autant que possible se maintenir, parce que sans cela les résultats obtenus sont peu satisfaisants ; on choisit ordinairement la température du four à porcelaine en pleine activité. Si l'on a exposé à cette chaleur une argile sèche en poudre

contenue dans un creuset, et si en la retirant du feu elle est encore friable lorsqu'on la frotte entre les doigts, elle est incontestablement réfractaire. Si elle a donné naissance à un corps poreux, facilement friable entre les doigts, elle est encore réfractaire, mais à un degré moindre. Si la substance s'est prise en masse au point que sa cassure est brillante comme la porcelaine ou même vitrifiée, l'argile n'est pas réfractaire.

Dans ces essais, il faut aussi observer si le retrait se fait régulièrement; on emploie pour cela des échantillons à angles aigus en forme de petits tétraèdres, qui ne doivent ni se fendre, ni se déformer. On observe en outre comment les substances provenant du combustible agissent sur l'argile, et suivant le résultat obtenu on effectue d'autres essais sur une plus grande échelle.

Pour essayer une *argile à briques*, on fait avec l'argile pure et avec des mélanges de celle-ci et de différentes quantités de sable ou autres substances maigres des briques d'essai, que l'on cuit pendant longtemps dans un four à briques ou un autre four. On se rend compte de la qualité de la matière brute en observant la couleur des briques d'essai, leur aspect extérieur, si elles sont compactes, déformées, fendues, vitrifiées ou prises en masse superficiellement et l'effet produit par le combustible et les gaz.

On peut aussi effectuer des essais préliminaires à l'aide du chalumeau. On pulvérise un peu d'argile, on la délaye avec de l'eau, puis on l'étend sur un corps solide et on la dessèche. De la substance sèche on prend une petite quantité sur l'anneau d'un fil de platine et on l'expose à la flamme du chalumeau. Si l'argile est facilement fusible, il se forme au bout de 2 ou 3 minutes une perle qui après le refroidissement offre l'aspect boursoufflé et brillant d'une scorie; si elle est réfractaire, elle ne se prend pas en masse et sa structure n'est pas beaucoup altérée.

II. *Essai pyrométrique d'après C. Otto.* — Cette méthode consiste à comparer l'argile à essayer avec une autre argile dont la résistance au feu est connue. Avec l'argile soumise à l'essai on fait deux briques ayant pour dimensions 12,7 et 4,5 cm., et en employant pour cela un mélange à parties égales de l'argile à l'état naturel et de la même argile cuite. On place ces deux briques (*a a* fig. 269)



Fig. 269.
Essai de l'argile
d'après Otto;
disposition des briques
dans le fourneau.

sur un support réfractaire de forme carrée, haut de 7 cm. environ, en les disposant de façon qu'elles se touchent par leurs angles diagonaux. Sur les parties libres du support on pose ensuite deux briques de même grandeur (*b b*) faites de l'argile avec laquelle on veut établir la comparaison. Ces quatre briques sont maintenant exposées à la chaleur d'un fourneau à soufflet *Sefström* (fig. 270 et 271). Ce dernier a 30 cm. de diamètre et 54 cm. de hauteur, il est muni de

huit tuyères en fer forgé *a* de 1 cm. de diamètre, qui sont disposées uniformément sur la périphérie et débouchent à 10 cm. au-dessus de la sole. L'air qui sert à alimenter les tuyères est poussé par une soufflerie commune (*C*), sous une pression de 15 mm. de mercure (mesurée par le manomètre *E*).

Les quatre briques d'essai ayant été placées dans ce fourneau, on les couvre avec du charbon de bois, on remplit l'intervalle entre les tuyères et les briques avec des morceaux de coke gros comme des noix et, mettant la soufflerie en acti-

vité, on chauffe jusqu'à ce qu'une des argiles fonde. Après le refroidissement, on observe quelle est l'argile la moins fusible.

Les deux briques d'essai doivent être modifiées avec une égale intensité par la chaleur; s'il n'en est pas ainsi, l'air et le combustible ont été inégalement répartis et il faut recommencer l'expérience.

Pour les argiles qui doivent servir à la construction de foyers de chaudières, la pression de l'air insufflé étant égale à 7,5 mm., il faut chauffer pendant deux heures, à partir du moment où le coke commence à devenir rouge; avec une pression de 15 mm., une heure est suffisante.

L'essai est d'une exécution facile, il est effectué dans des conditions analogues à celles dans lesquelles la matière devra être employée, mais il ne permet qu'une appréciation par comparaison, une classification synoptique des différentes argiles n'est pas possible. En outre, dans certaines circonstances l'appréciation est extrêmement difficile, parce que de signes précis, qui seulement permettent de formuler un jugement, font fréquemment défaut. On peut reconnaître de grandes différences, tandis que les petites sont inappréciables.

III. *Essai pyrométrique indirect d'après Richters et Bischof.* — Pour être exactement renseigné sur la résistance au feu d'une argile, il est essentiel de se servir d'une température déterminée, élevée et facile à contrôler, à laquelle on expose l'argile jusqu'à l'apparition de certains phénomènes indiquant un commencement d'altération de la substance.

Comme la résistance au feu des argiles est toujours grande on a besoin, pour la détermination de la température, de corps dont le point de fusion est connu, mais élevé. Maintenant on se sert généralement pour cela, d'après les indications de *Otto, Richters, Bischof* et d'autres, des températures de fusion de l'acier fondu, du fer doux et du platine.

En général, l'essai constate tout d'abord si l'argile ou un mélange de celle-ci avec certaines substances est fusible ou réfractaire à l'une de ces températures (ou au-dessous ou au-dessus).

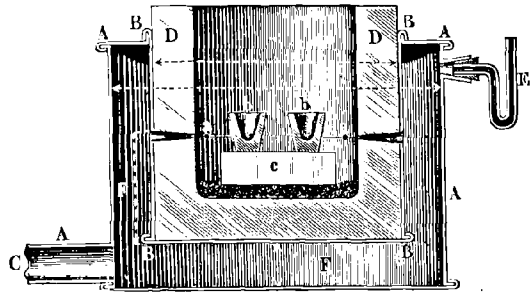


Fig. 270. Fourneau de Sefström.

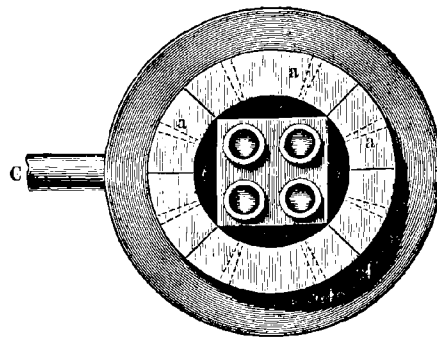


Fig. 271. Fourneau de Sefström; plan.

Le chauffage uniforme pendant un temps déterminé et à travers toute la masse n'est pas sans difficulté et il suppose que l'on a à sa disposition un appareil de fusion qui permette de surveiller et de régler exactement toutes les phases de la combustion sans que l'observation proprement dite en souffre. Les fourneaux à soufflet de *Sefström* et de *Deville*, que maintenant on emploie pour cet objet, sont précisément dans ces conditions.

Les signes de la fusion commençante ou accomplie offrent une importance toute particulière. Pour les corps homogènes fusibles, par exemple les métaux ou les combinaisons chimiques, la liquéfaction peut être facilement et nettement constatée à l'aide de la vue, elle arrive, en supposant une chaleur uniforme, au moment déterminé et se manifeste par des signes faciles à observer. Il en est autrement avec les argiles, qui ne sont jamais homogènes et se composent de mélanges de corps fusibles à des températures souvent très différentes. Les signes de la fluidification commençante et progressive sont indéterminés. Une argile donne en se ramollissant une croûte vitreuse, elle se boursoufle par suite de la formation d'une cavité à l'intérieur de sa masse; une autre se liquéfie en un verre fluide ou en un émail brillant; une troisième donne une masse boursoufflée, bulleuse, colorée, analogue à une scorie, etc. Les signes sont par conséquent extrêmement variables et, que l'on s'appuie sur l'un ou sur l'autre, l'interprétation conduira toujours à des conclusions tout à fait différentes sur la résistance au feu de la matière soumise à l'essai. Nous devons reconnaître avec satisfaction que *Bischof*, dont nous suivons les observations sur ce point, a cherché à éliminer cette incertitude par l'introduction d'un critérium tout à fait déterminé. Il reconnaît la fusion en examinant la cassure des échantillons d'argile chauffés et en la comparant avec celle de la porcelaine et de la faïence. La surface de la cassure de la porcelaine est demi vitrifiée, imperméable à l'eau, elle ne happe pas à la langue; celle de la faïence ne présente pas de vitrification, elle adhère aux lèvres humides et absorbe l'eau. Si avec une plume trempée dans l'encre on fait un trait sur la surface de cassure de la porcelaine, le trait reste parfaitement net, tandis que sur la faïence le liquide est immédiatement absorbé, les contours perdent leur netteté et pâlissent. Cet essai permet donc de reconnaître d'une manière satisfaisante, si l'argile en question, exposée à une température déterminée, présente ou ne présente pas des signes de fusion commençante, par suite dans quelle classe de matière elle doit être placée.

Comme souvent l'essai a seulement pour but de constater si l'argile examinée est plus facilement ou plus difficilement fusible qu'une autre qui peut être employée à des usages déterminés (argile normale), on l'expose fréquemment en même temps que l'argile normale à une température déterminée, afin de comparer directement l'un avec l'autre les échantillons calcinés.

Richters et *Bischof* ont suivi avec succès cette méthode indirecte. Ils partent d'une argile déterminée, offrant une grande résistance au feu (*argile normale*), et ils modifient la manière dont se comporte au feu l'argile à essayer en y ajoutant différentes proportions d'alumine ou d'acide silicique, de façon que pour une température déterminée elle se comporte comme l'argile normale. De la quantité des substances ajoutées, on déduit un nombre qui représente le degré de résistance au feu de l'argile essayée, par rapport à l'argile normale.

Richters ajoutait à l'argile de l'alumine, *Bischof* de l'acide silicique et (maintenant) un mélange d'acide silicique et d'alumine.

1. *Méthode par l'alumine d'après Richters.* — Cette méthode est surtout convenable pour l'essai des argiles qui n'offrent pas une grande résistance au feu et qui présentent des signes de fusion dès la température de fusion du fer doux. *Bischof* mélange l'argile à essayer avec de l'alumine, qui, ajoutée en certaines proportions, rend infusible toute argile pour une certaine température, même d'un degré élevé. Il est évident qu'une argile facilement fusible exige une quantité d'alumine plus grande, une argile difficilement fusible une quantité plus petite. Une addition à l'argile soumise à l'essai de 1/10 de son poids d'alumine augmente déjà beaucoup sa résistance au feu.

D'après cette méthode, on détermine la quantité d'alumine qu'il faut ajouter pour que l'argile essayée, exposée pendant 2 heures au rouge blanc (température de fusion du fer doux), se comporte d'une certaine manière, qu'elle se vitrifie (par conséquent elle ne doit ni se fritter, ni se recouvrir d'une croûte fondue épaisse et brillante). On reconnaît que l'on a atteint ce degré de température lorsqu'un échantillon de contrôle calciné, en même temps que le mélange, offre une surface homogène et faiblement vitrifié. Cet échantillon se compose d'un mélange d'argile blanche de Saarau n° 3 avec 2/10 de son poids d'alumine. L'argile de Saarau (près Schweidnitz, en Silésie) offre la composition suivante :

Oxyde d'aluminium	47,31
Peroxyde de fer	0,56
Oxyde de potassium	0,46
Perte par calcination.	5,70
Acide silicique, chim. combiné	19,99
Eau	25,84

Si l'on a une argile qui à cette température ne se vitrifie pas, si par conséquent cette argile offre par elle-même une résistance au feu déjà assez grande, on ajoute de l'acide silicique jusqu'à ce qu'il se produise une vitrification.

Pour effectuer l'essai, on façonne avec l'argile séchée à l'air et finement pulvérisée un prisme triangulaire de 2 cm. de long sur 4 mm. d'épaisseur et du poids de 1 gr., et on lui donne le n° 0. A d'autres échantillons d'argile, du poids de 1 gr. par exemple, on ajoute 1/10 à 10/10 de leur poids d'alumine, puis à d'autres encore les mêmes quantités de poudre de quartz pur, on mélange intimement et on fait des prismes du même volume que le premier, auxquels on donne les n° 1 à 10 correspondant aux proportions d'alumine et de quartz ajoutées.

Si l'on a essayé préalablement l'argile seule, pour savoir si elle fond ou ne fond pas à la température indiquée, dans le premier cas l'emploi de l'acide silicique est inutile, dans le second c'est celui de l'alumine.

On prépare l'alumine nécessaire pour les essais avec de la cryolithe, et l'acide silicique avec du cristal de roche.

On introduit les prismes numérotés dans des creusets faits avec les meilleures argiles réfractaires et offrant 54 mm. en hauteur et en largeur, pour une épaisseur de parois de 6 mm. ; les creusets sont ensuite placés sur des briques réfractaires

dans un fourneau à vent de 62 cm. de haut sur 43 cm. de large et communiquant avec une cheminée. Dans ce fourneau on peut avec 50 kilogr. de coke fondre en deux heures en un régule compacte 100 gr. de fer doux, preuve que la température de fusion de ce dernier est atteinte.

Après deux heures de chauffage, on laisse refroidir le fourneau, on en retire les creusets et on examine les prismes. — Pour exprimer le degré de résistance au feu de l'argile essayée par un nombre, *Richters* se sert des quantités (des dixièmes) d'acide silicique ou d'alumine que l'on a été obligé d'ajouter pour obtenir la vitrification caractéristique, et le signe + placé devant le nombre indique l'addition d'acide silicique, le signe — l'addition d'alumine; lorsque l'argile se vitrifie superficiellement sans aucune addition, on emploie le signe ±.

Si le mélange de l'argile avec 2/10 de son poids de quartz se comporte comme l'échantillon de contrôle, son infusibilité est + 2, c'est-à-dire plus grande que celle de ce dernier; si au contraire c'est le mélange avec 3/10 d'alumine qui se comporte ainsi, sa résistance au feu est — 3, c'est-à-dire plus faible que celle de l'échantillon de contrôle.

Suivant *Richters*, cette méthode serait tout à fait convenable pour les déterminations comparatives de la résistance au feu.

2. *Méthode par l'alumine et l'acide silicique d'après Bischof*. — Suivant *Bischof*, la méthode par l'alumine de *Richters* offre cet inconvénient, qu'une addition de 1/10 seulement d'alumine peut modifier considérablement la fusibilité d'une argile, ce qui naturellement a pour conséquence de réduire beaucoup l'échelle des mesures et d'augmenter les causes d'erreur. En outre, pour obtenir un résultat satisfaisant, il faut observer exactement le degré de température préalablement fixée. *Bischof* croit pouvoir se mettre à l'abri des erreurs dues à cette méthode et à celle par l'acide silicique dont il se servait autrefois en employant un mélange d'acide silicique et d'alumine. Ce mélange se compose de poids égaux d'alumine et d'acide silicique purs, et il lui donne le nom de *mélange normal*. Il prépare l'acide silicique nécessaire pour composer le mélange en traitant du verre soluble par l'acide chlorhydrique. Le précipité d'acide silicique est lavé avec soin à l'eau distillée; traité par l'acide fluorhydrique, cet acide silicique ne doit pas laisser de résidu; il doit supporter la température de fusion du fer doux, et même presque celle de la fusion du platine, en restant assez poreux pour pouvoir être désagrégé avec l'ongle.

On obtient l'alumine en précipitant de l'alun d'ammoniaque par l'ammoniaque caustique et lavant avec soin le précipité. On peut aussi employer de l'alumine de cryolithe, mais il faut avoir soin de la purifier; à cet effet, on la broie, on la passe sur un tamis, puis on la calcine fortement, on l'arrose avec de l'eau distillée et de l'acide chlorhydrique, et on la traite ainsi jusqu'à ce qu'elle ne fasse plus effervescence. Le résidu d'alumine à réaction acide est complètement lavé avec de l'eau et il ne doit pas contenir de traces d'acide silicique, de fer, de terres et d'alcalis, ce dont on s'assurera par des essais; soumise à une très forte calcination, elle doit rester poreuse.

Avant d'employer ces deux corps, il faut expulser leur eau d'hydratation en les calcinant fortement dans des creusets à demi pleins et bien fermés, dont on

élève peu à peu la température ; on pèse ensuite des quantités égales de chacun d'eux, que l'on mélange intimement par trituration, puis on pétrit le mélange avec de l'eau, on en façonne de petits gâteaux, on dessèche ceux-ci, on les broie et on calcine la poudre obtenue. — On conserve ce *mélange normal* dans des flacons fermés avec un bouchon en caoutchouc. Il ne se ramollit pas à la température de fusion du platine et il est plus réfractaire que les meilleures argiles ; à la température de fusion du fer doux, il forme une masse terreuse, sans cohérence et absorbant l'eau facilement.

Si l'on ajoute du mélange normal à une argile quelconque, celle-ci devient plus facilement fusible et d'autant plus qu'elle était moins réfractaire. Pour atteindre un degré de fusibilité admis pour une température constante, on emploiera par conséquent d'autant plus du mélange normal, que l'argile est plus fusible.

La faïence représente une masse non fondue qui absorbe facilement les liquides, la porcelaine une masse fondue imperméable à l'eau.

Les argiles qui après calcination restent poreuses et absorbent encore l'eau sont infusibles ; celles qui deviennent compactes, porcellaniques, qui n'absorbent plus l'eau sont au contraire fusibles. Un trait d'encre tracé sur les premières devient immédiatement plus large et plus pâle, par suite de l'absorption ; sur les secondes le trait reste parfaitement net.

L'essai est effectué de la manière suivante, d'après *Bischof* : On prend 1 gr. de l'argile à essayer, on le triture avec soin dans un mortier d'agate, on le chauffe au rouge pendant 10 minutes, on laisse refroidir sous une cloche en présence de chlorure de calcium et on pèse plusieurs portions de chacune 1 gr. Maintenant on ajoute à une portion $\frac{1}{10}$ du mélange normal, à la deuxième portion $\frac{2}{10}$, à la troisième $\frac{3}{10}$ et ainsi de suite jusqu'à $\frac{10}{10}$, on mélange intimement et avec la masse on façonne de petits cylindres de 6 mm. de longueur et de 4 mm. de diamètre, auxquels on donne des numéros qui représentent la quantité du mélange normal ajouté.

On dessèche bien ces cylindres et ensuite on les expose dans un fourneau de *Deville*, sur un support en ciment de 5 cm. de hauteur, à la température requise, c'est-à-dire à une température à laquelle fond un fil de fer rond de 3,5 mm. de diamètre. Pour produire cette température on se sert d'un fourneau de *Deville* avec double soufflerie, dont le vent pénètre, sous une pression de 1 à 2 mm., au-dessous de la grille, sur laquelle se trouve le creuset.

Le *fourneau de Deville* (fig. 272) consiste en un cylindre en tôle, de 30 cm. de hauteur et de 25 cm. de diamètre, qui est muni intérieurement d'un revêtement en terre réfractaire épais de 7 cm. La grille *bb* est formée d'une plaque de fer épaisse de 3,5 cm., elle se trouve à 13,5 cm. au-dessus du fond et est percée de 15 canaux ; dans son milieu est pratiquée une cavité circulaire avec 4,5 cm. de diamètre, qui reçoit le support haut de 5 cm., sur lequel on place le creuset avec les essais. L'air est poussé par *d* à l'aide d'une soufflerie double, il arrive dans la chambre à vent *cc* et il pénètre dans les trous de la grille. La pression de l'air s'élève à 1 ou 2 mm. de mercure.

Le support est traversé, exactement dans son axe vertical par un canal *ee*, dans lequel on introduit le fil de fer destiné à indiquer la température et dont l'extré-

mité recourbée pénètre dans la masse d'argile du support à une profondeur égale à l'épaisseur de la paroi du creuset. Le fil de fer, enduit avec de l'argile, sort par son autre extrémité en dehors du fourneau, en traversant un tube métallique fermé aux deux bouts,

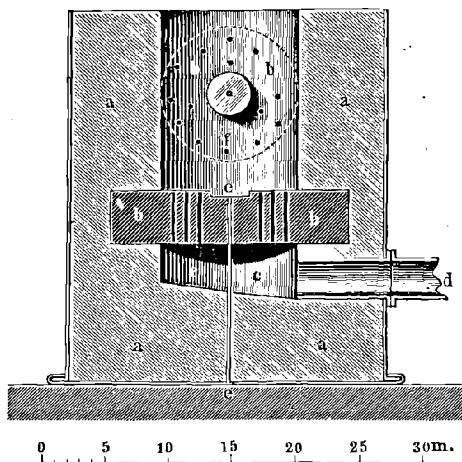


Fig. 272. Fourneau de Deville.

et il est chargé d'un poids de $1/3$ de kg., dont la chute met une cloche en mouvement et indique la fusion du fil. Cette disposition permet d'obtenir exactement le degré de température et aussi d'amener la zone de chaleur toujours dans la partie du fourneau où se trouve le creuset. D'ailleurs, afin d'éliminer toute incertitude, on met toujours dans le creuset des échantillons de contrôle préparés avec l'argile normale et le mélange normal.

Le creuset a une hauteur de 4,5 cm., son diamètre supérieur est égal à 3,5 cm., son diamètre inférieur à 2 cm. et son épaisseur

de paroi à 0,5 cm.; le support est haut de 5 cm. et son diamètre inférieur égal à 4,5 cm., son diamètre supérieur à 2,5 cm. Les cylindres d'argile sont placés dans un petit creuset ouvert fait comme il vient d'être dit et recuit; puis ils sont mis avec ce dernier dans le fourneau. Il est évident que l'argile employée pour la confection du creuset, du support, etc., doit être infusible à la température de fusion du fer doux.

On entretient le feu avec des morceaux de coke de même grosseur.

Si l'on prend l'argile de Garnkirk comme point de départ, comme argile normale, et le mélange d'une partie de cette argile avec une partie du mélange normal comme *composition normale* et comme le degré le plus élevé de l'échelle d'infusibilité des argiles, on peut déterminer avec une grande précision, d'après cette échelle, le degré d'infusibilité des autres argiles réfractaires, exprimer cette infusibilité en centièmes et par suite établir une classification des argiles.

1. *Bischof* prend donc comme point de départ l'infusibilité, à la température de fusion du fer doux, de la composition normale = 1 partie d'argile de Garnkirk et 1 partie du mélange normal, et il admet qu'elle est égale à 100.

2. Il multiplie par 10 la quantité de mélange normal qui a été ajoutée à l'argile pour que celle-ci se comporte de la même manière que la composition normale, et il soustrait le produit de 100.

3. Le nombre qui en résulte exprime l'infusibilité en centièmes.

Exemple. Si l'on a dû ajouter à 1 gr. de l'argile essayée 3 gr. du mélange normal, pour que à la température de fusion du fer doux elle se comporte de la même manière que l'argile normale, son infusibilité est $100 - (3 \times 10) = 70$ p. 100, etc.

Se basant sur ces faits et sur ses expériences, *Bischof* partage les argiles réfractaires en sept classes, qu'il caractérise comme il suit :

Première classe : Argiles de la houille. — Argiles schisteuses de la formation houillère, renfermant du charbon, et d'un faible pouvoir agglutinant. Elles offrent le plus haut degré de résistance au feu et ont pour cette raison une grande valeur pour les usages pyrotechniques, et notamment pour les fabriques d'acier fondu, pour le revêtement intérieur des fourneaux, etc.; leur infusibilité peut s'élever jusqu'à 100 p. 100.

La plus remarquable de toutes est l'*argile schisteuse de Garnkirk*, qui se rencontre près de Glasgow, en Écosse; elle alterne avec des dépôts de houille, de fer carbonaté lithoïde et de grès houiller; elle forme des couches de 3 à 6 pieds d'épaisseur, est extraite par travail souterrain et mise en tas de 15 à 20 pieds de haut; on la laisse pendant deux ou trois ans, afin d'améliorer sa qualité.

Sa couleur est gris bleu d'ardoise, pulvérisée elle donne une poudre fine grenue, elle ne se délite pas dans l'eau et n'y produit aucun bruissement. Calcinée, elle noircit d'abord, puis devient blanc jaunâtre. Exposée à l'état naturel à une température voisine de celle de la fusion du fer doux, elle ne se déforme pas et prend intérieurement et extérieurement un aspect mat; elle peut être rayée, elle ne happe que très peu à la langue. A la véritable température de fusion du fer doux elle se ramollit un peu, mais ses contours ne s'arrondissent pas. Exposée à cette température avec le mélange normal, elle ne présente aucun signe de fusion, mais reste complètement terreuse.

Les argiles de *Gartscherik* et de *Cowen*, l'argile de l'*île du Prince de Galles* et l'argile de *Derby* se rapprochent beaucoup de celle de *Garnkirk*; viennent ensuite les meilleures argiles de *Stourbridge*, les argiles de *Suède*, les argiles des mines de houille de *Saarbrück* et de *Waldenburg*.

Deuxième classe : Kaolins. — Kaolins proprement dits, c'est-à-dire ceux qui se trouvent dans les gisements primitifs. La résistance au feu du kaolin lévigé s'élève à 70,60 pour 100; argiles maigres employées pour la fabrication de la porcelaine, des fours de verreries, etc.

Cette classe est représentée par la *terre à porcelaine lévigée de Zettlitz* (bourg à 3/4 d'heure nord de Carlsbad en Bohême), provient du granit, couleur blanc gris. Exposée à l'état naturel à une température voisine de la fusion du fer doux, la terre à porcelaine de Zettlitz se rétracte fortement, mais extérieurement elle ne prend aucun éclat, bien que la cassure soit porcellanique et très dense. A la véritable température de fusion du fer doux elle n'éprouve aucun changement notable; exposée à cette température après avoir été additionnée de deux parties du mélange normal, elle est encore porcellanique, et lorsque l'addition est portée à trois ou quatre parties, elle absorbe l'eau. (Voyez du reste plus loin.)

Troisième classe : contient deux groupes. — *Groupe 1 : riche en silice, pur, mais peu liant.* Il est représenté par l'*argile de Saarau* (près Königszelt, en Silésie). Dépôt d'une étendue de 300 à 400 arpents et d'une épaisseur de 40 à 150 pieds. Provient du granit, sur lequel elle repose. Couleur blanche, tirant sur le gris. A une température voisine de celle de la fusion du fer doux et à l'état naturel, elle se rétracte peu, se vitrifie extérieurement, est grenue intérieurement, peu brillante; à la véritable température de fusion du fer doux, elle se vitrifie plus fortement. Avec une addition d'une à quatre parties du mélange normal, elle devient porcellanique, et avec cinq parties elle absorbe l'eau. Infusibilité entre 60 et 50 pour 100 (plus près de 50).

A ce groupe appartiennent aussi les kaolins bruts (les kaolins sans flux), tels qu'ils sont employés pour les *cazettes des fabriques de porcelaine, pour la construction des fours à puddler* et à ressuier. Ils doivent encore être désignés comme très réfractaires.

Groupe 2 : Argiles grasses réfractaires, très liantes. — Il est représenté par les *argiles belges*, qui se rencontrent dans le terrain houiller (calcaire de transition) d'*Andennes*, près *Namur*; couleur ardoisée. La meilleure sorte est celle de *Strud-Maisereoul*.

Chauffée seule à une température voisine de celle de la fusion de l'acier, cette argile se ramollit, ses angles s'arrondissent; masse compacte extérieurement.

Si le chauffage est poussé jusqu'à la véritable température de fusion du fer doux, elle se ramollit plus fortement. Avec une à quatre parties du mélange normal, elle devient porcellanique, compacte, et avec cinq parties elle devient terreuse. Infusibilité entre 50 et 60 pour 100, un peu

plus élevée que celle de Saarau. Cette argile est employée pour les moufles à zinc, les cornues à gaz, les creusets des verreries.

Quatrième classe : Argiles grasses très liantes et d'une grande infusibilité. — Bien que ces argiles aient beaucoup de ressemblance avec celles du deuxième groupe, *Bischof* en fait une classe particulière.

Elle est représentée par l'*argile de Mühleim sur le Rhin*. Cette argile se ramollit à une température voisine de celle de la fusion du fer doux, et plus encore lorsque cette température est atteinte.

Avec une à cinq parties du mélange normal, elle devient porcellanique, et terreuse avec six parties. Infusibilité entre 40 et 50 pour 100 (45 pour 100). Sert pour remplacer les argiles belges.

Cinquième classe : Argiles kaoliniques des dépôts secondaires — Pouvoir agglutinant très élevé; employées pour les creusets de verreries. Représentées par l'*argile de Grünstadt* ou *terre à creusets de Grünstadt*; gisement : Grünstadt (Hettenleidelheim), dans le Palatinat rhénan, provient du porphyre (dont est formé le Donnersberg). A une température voisine de celle de la fusion du fer doux, cette argile se ramollit et se vitrifie, et plus encore lorsque cette température est atteinte.

Avec une à quatre parties du mélange normal, elle devient porcellanique, avec six parties, elle absorbe l'eau; infusibilité 30 pour 100.

Sixième classe : Argiles à lignite moyennes. — Très liantes, bien que leur infusibilité soit faible; employées pour fabriquer des briques réfractaires. Représentées par l'*argile de Hesse de Mönchsberg*. Se ramollissent à une température voisine de celle de la fusion du fer doux; si cette température est atteinte, elles forment une scorie bulleuse.

Avec une à sept parties du mélange normal, elles deviennent porcellaniques, et poreuses avec huit parties; leur infusibilité est par suite 20 pour 100.

Septième classe : Argiles à lignite ordinaires. — Se rencontrent partout où se trouve le terrain à lignite, extrêmement liantes, employées pour la fabrication des briques réfractaires. Cette classe est représentée par l'*argile de Niederpleis-sur-Sieg*. A une température voisine de celle de la fusion du fer doux, cette argile fond en un émail, et fond complètement si cette température est atteinte.

Avec une à sept parties du mélange normal, elle devient porcellanique; avec huit à neuf, elle absorbe l'eau. Infusibilité 10 à 15 pour 100.

Enfin, *Bischof* fait encore remarquer, relativement aux essais par calcination, qu'il serait convenable, afin de donner préalablement à une argile inconnue la place qui lui convient dans l'une des classes précédentes, d'en exposer un petit échantillon aux différentes températures en même temps que des échantillons d'argiles normales. Les changements éprouvés par cette argile indiquent déjà la classe à laquelle elle appartient, et c'est seulement après cette expérience que l'on procède, comme il a été dit précédemment, à l'essai plus complet. Pour rendre plus exacte l'expérience préliminaire, on peut aussi employer, indépendamment du mélange normal (composé de 1 partie d'acide silicique et de 1 partie d'alumine), deux autres mélanges, dont l'un est composé avec 1,2 parties d'acide silicique et 1 partie d'alumine, et l'autre avec 1,4 parties d'acide silicique et 1 partie d'alumine, et l'on ajoute à différents échantillons de l'argile à essayer des poids égaux de ces différents mélanges normaux. En employant le mélange le moins acide et une haute température, la cassure porcellanique apparaîtra plus tôt avec une argile facilement fusible qu'avec une argile difficilement fusible.

Bischof exprime par les formules suivantes la composition chimique des argiles par lesquelles sont représentées les sept classes précédentes :

1 ^{re} Classe.	<i>Argile de Garnkirk.</i>	6,00 (Al ² O ³ , 1,40 SiO ³) + RO.
	<i>Argile de Saarau n° 1</i>	16,39 (Al ² O ³ , 2,01 SiO ³) + RO (1865).
		19,25 (Al ² O ³ , 1,58 SiO ³) + RO (1870).
2 ^e	— <i>Kaolin lévigué de Zettelitz.</i>	12,82 (Al ² O ³ , 1,55 SiO ³) + RO.
3 ^e	— <i>Argile de Saarau n° 5</i>	14,15 (Al ² O ³ , 5,01 SiO ³) + RO (<i>Richters</i>).
	<i>Très bonne argile belge.</i>	6,86 (Al ² O ³ , 1,63 SiO ³) + RO.
4 ^e	— <i>Argile de Mühlheim</i>	5,96 (Al ² O ³ , 1,51 SiO ³) + RO.
5 ^e	— <i>Argile de Grünstadt</i>	3,65 (Al ² O ³ , 1,54 SiO ³) + RO.
6 ^e	— <i>Argile d'Oberkaufungen.</i>	4,41 (Al ² O ³ , 2,37 SiO ³) + RO.
7 ^e	— <i>Argile de Niederpleis.</i>	3,89 (Al ² O ³ , 2,37 SiO ³) + RO.

D. Essai de la ténacité, de la plasticité, du retrait et de la porosité. —

Bien que les argiles soient le résultat de la décomposition de différentes roches par l'action des agents atmosphériques, décomposition qui est suivie le plus souvent d'une lévigation, et qu'elles doivent par suite se présenter sous forme de masses amorphes, les substances qui forment le mélange ne sont pas cependant réparties toujours uniformément, et elles présentent même, suivant le degré de la décomposition, encore des restes de la structure propre à la roche mère. La substance argileuse consiste fréquemment en lamelles extrêmement ténues, la poussière minérale (sable argileux) qui s'y trouve mêlée renferme des particules lamellaires de quartz et de mica, des petits grains de feldspath, des carapaces d'infusoires, etc.; enfin, le sable est tantôt arrondi, tantôt anguleux, pulvérulent. Les différences de forme de ces éléments produisent naturellement des différences dans les propriétés physiques (cohésion, ténacité, plasticité, pouvoir absorbant pour l'eau, pesanteur, etc.), et c'est pour cela que les argiles se comportent différemment et qu'on est obligé de leur faire subir un traitement particulier lorsqu'on les met en œuvre.

Parmi ces propriétés, les plus importantes sont la ténacité, la plasticité, le retrait et la porosité, pour l'examen desquels on soumet l'argile aux essais suivants :

1. *Détermination de la ténacité.* — Trois procédés différents peuvent être employés pour cette détermination :

a. On mélange l'argile pulvérisée, suivant qu'elle est plus ou moins grasse, avec une, deux ou trois fois son poids de poudre de quartz, dont la grosseur de grain est déterminée à l'aide d'un tamis avec 500 mailles par centimètre carré. On mélange intimement l'argile avec la poudre de quartz, on façonne avec le mélange de petits cylindres, on les marque d'un numéro correspondant à la quantité de sable ajouté et on les dessèche. Avec ces cylindres on frotte ensuite doucement sur la face palmaire du doigt indicateur et l'on observe s'il se détache des particules de la masse, ce qui pour une argile déterminée arrive toujours avec une certaine teneur en poudre de quartz. Les particules détachées, même avec des argiles offrant à peu près la même ténacité, offrent encore de petites différences au point de vue de leur forme et de leur grosseur. On enlève d'abord comme il vient d'être dit la couche superficielle, afin que l'essai proprement dit puisse ensuite être effectué sur la couche intérieure. L'échantillon qui peut être frotté sans que les particules se détachent facilement et en grande quantité, sert de point de départ et de mélange normal pour les essais subséquents. Si, par exemple, il se compose

de 1 partie d'argile et de 5 parties de poudre de quartz, la ténacité est égale à 5.

Suivant *Bischof*, il vaut mieux procéder de la manière suivante : On attache un pinceau à une tige fixée sur un arbre horizontal mobile perpendiculairement à l'axe de ce dernier et, appuyant fortement les échantillons contre le pinceau, on fait mouvoir celui-ci alternativement de haut en bas et de bas en haut. Afin de rendre la méthode encore plus précise, *Bischof* propose de passer du sable quartzueux pur sur un tamis avec 225 mailles par centimètre carré, puis de séparer le sable le plus fin à l'aide d'un autre tamis avec 1296 mailles, de mélanger des volumes égaux des deux sables ainsi obtenus et de se servir de ce mélange pour l'ajouter à 0,1 cm. c. de poudre d'argile très fine et passée à travers un tamis avec 225 mailles. La quantité d'eau doit être mesurée de façon que les échantillons prennent presque immédiatement la consistance nécessaire pour les façonner en cylindres. Sur les échantillons desséchés on fait maintenant mouvoir le pinceau 25 fois dans un sens et 25 fois dans l'autre et, l'expérience terminée, on doit pouvoir reconnaître avec netteté que des particules de l'échantillon ont été enlevées par le frottement et qu'à leur place il s'est produit une surface concave. À l'aide de cette méthode, on peut déterminer sûrement l'amaigrissement d'une argile grasse jusqu'à 10 pour 100.

b. Dans cette méthode, on se sert également de cylindres préparés comme précédemment avec de la poudre d'argile et de la poudre de quartz, on les dessèche à l'air à 20 ou 25°, puis on les pose sur deux lattes, qui se trouvent à une certaine distance l'une de l'autre, mais égale pour tous les essais ; au milieu des cylindres, entre les points d'appui, on suspend un plateau de balance avec des poids, on augmente ceux-ci peu à peu jusqu'à ce que la rupture du cylindre se produise. Pour ces expériences, dans lesquelles, comme on le voit, on détermine la ténacité d'après la résistance à la rupture, il serait convenable d'employer des appareils analogues à ceux en usage pour l'essai des ciments (voy. p. 582).

c. Les argiles plastiques possèdent, comme on l'a déjà dit, la plus grande ténacité et le plus grand pouvoir absorbant pour l'eau. Elles exigent par suite pour acquérir un certain degré de mollesse et de souplesse une quantité d'eau plus grande que les argiles maigres. On peut, d'après la proportion d'eau qu'il faut ajouter, tirer des conclusions sur le degré de la ténacité, en supposant que celle-ci et la quantité d'eau soient proportionnelles. Plus est grande la quantité de l'eau absorbée par l'argile plus il faut de temps pour lui enlever.

Pour déterminer la quantité de l'eau, on pèse 20 à 25 gr. de l'argile pulvérisée et on les dessèche en présence d'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de diminution de poids. On place ensuite l'argile dans un gobelet de verre taré, on l'arrose avec de l'eau distillée et on laisse reposer 12 heures, afin que l'argile se dépose. On décante avec précaution l'eau non absorbée à l'aide d'un siphon, on place le gobelet avec l'argile dans un exsiccateur en présence d'acide sulfurique, et on pèse. Plus l'argile a absorbé d'eau, plus elle est tenace.

2. *Détermination de la plasticité.*— On fait dans ce but les essais suivants. Avec l'argile gâchée avec une certaine quantité d'eau on façonne un cylindre assez long et l'on courbe celui-ci en forme d'anneau. La masse ainsi traitée ne doit ni se fendiller, ni se briser. Ou bien encore on façonne des balles de différents grosseurs et on les aplatit de manière à les transformer en gâteaux avec un diamètre égal à

la moitié de celui des balles; la périphérie de ces gâteaux ne doit présenter aucune fente. Si l'on a deux argiles on peut en faire l'essai comparatif en procédant comme il suit : On les gâche avec une quantité d'eau égale et déterminée, puis on forme de longs fils et, les fils étant suspendus verticalement, on observe quel est celui qui s'allonge le plus par son propre poids, sans se rompre.

Détermination du retrait. — Le retrait des argiles est déterminé de la manière suivante, d'après la méthode d'Aron. On lève l'argile à essayer dans l'appareil de Schöne (voy. p. 1055) avec la vitesse de courant la plus faible de 0,008 mm. par seconde. On laisse reposer le liquide sortant de l'appareil jusqu'à ce que la masse argileuse se soit déposée, on absorbe l'eau, puis on verse la bouillie d'argile sur une toile serrée étendue sur une plaque de plâtre sèche. Lorsque la pâte s'est suffisamment épaissie, on l'enlève et on la place dans un moule en plâtre, où elle prend la forme d'un disque cylindrique pas trop épais. Dès que ce dernier peut être retiré du moule, on le transporte sur une plaque de verre pesée, on polit la surface, on trace sur celle-ci un diamètre sous forme d'un trait fin, à partir de celui-ci on limite un segment par deux petites entailles aussi rapprochées que possible de la périphérie et perpendiculaires au diamètre, puis on mesure aussi exactement que possible la longueur du segment à l'aide d'une règle munie d'un vernier.

Lorsque la distance entre les deux marques a été mesurée, on pèse la plaque de verre avec le disque d'argile; on obtient ainsi le poids de ce dernier. Maintenant on le fait sécher à l'air, après quoi on mesure de nouveau la distance entre les deux marques et on pèse la plaque de verre. On trouve ainsi la quantité de l'eau évaporée et le retrait correspondant.

Lorsqu'à l'air il ne se produit plus de diminution de poids, on continue la dessiccation jusqu'à poids constant en élevant peu à peu la température à 130°. On pèse encore et on mesure de nouveau la distance entre les deux marques, et l'on obtient la perte totale en eau et le retrait total; en répétant les pesées et les mensurations, on se rend compte du rapport entre l'évaporation de l'eau et le retrait.

4. Détermination de la porosité. — D'après Aron, on procède de la manière suivante : On façonne en prismes la substance argileuse obtenue par lévigation avec une vitesse de courant de 0,48 mm. par seconde, on dessèche ces prismes, on les cuit et on les pèse. Cela fait, on les introduit dans un gobelet de verre, on les arrose avec de l'eau distillée et on fait bouillir jusqu'à ce que tout l'air se soit dégagé des pores. On les laisse ensuite refroidir sous l'eau, on les en retire, on les dessèche superficiellement et on les pèse. La différence de poids indique la quantité de l'eau absorbée, et celle-ci est la mesure de la porosité. Cette méthode n'offre pas une très grande exactitude, parce qu'il existe dans la masse d'argile, indépendamment des pores proprement dits, des cavités accidentelles et des bulles d'air, qui naturellement se remplissent d'eau.

Fabrication et produit. — Les produits intermédiaires de la fabrication des poteries sont les pâtes préparées, avec ou sans addition d'autres substances, avec les argiles préalablement soumise à une préparation préliminaire, les glaçures (glaçures feldspathiques, plombiques, au sel, glaçures d'émail) et les couleurs (fondants avec oxydes métalliques).

Les produits sont les poteries elles-mêmes. Comme généralement les poteries

sont aussi des mélanges de silicates, leur analyse chimique peut être effectuée en suivant la voie indiquée pour la matière première. Comme souvent il s'agit ici de déterminer certains éléments auxquels est due une propriété caractéristique (par exemple la coloration d'une glaçure, etc.), une analyse qualitative exacte doit dans beaucoup de cas précéder l'analyse quantitative.

Il importe quelquefois de déterminer certains éléments à la recherche et à la séparation desquels l'analyse est alors limitée. Ainsi, par exemple; il sera souvent nécessaire de déterminer si des poteries vernissées au plomb notamment, sont ou ne sont pas nuisibles à la santé.

Glaçures plombiques ou vernis.— L'essai des glaçures plombiques peut être effectué de la manière suivante : On remplit les vases avec un liquide composé d'un mélange à parties égales d'eau et vinaigre et additionné d'une cuillerée de sel par litre et demi, on couvre et on fait bouillir pendant un quart d'heure. Après le refroidissement, on essaie le liquide pour plomb au moyen du sulfure d'ammonium. S'il se produit un précipité brun ou noir, il faut recommencer l'ébullition avec un nouveau liquide, et s'il se forme encore un précipité brun ou noir, la poterie doit être considérée comme nuisible à la santé. *Ebermayer* fait remarquer qu'il est préférable de ne pas soumettre le liquide à l'ébullition, parce que celle-ci affaiblit le vinaigre; il vaut mieux étendre du vinaigre faible du commerce avec quatre volumes d'eau, ajouter 50 gr. de sel par litre et abandonner le liquide dans les vases pendant huit à douze heures. Un quart de litre par vase est suffisant; on essaie pour plomb à l'aide du sulfure d'ammonium. Les poteries sont nuisibles à la santé, lorsqu'il se produit une coloration brun foncé ou un précipité noir, mais non si le liquide ne se colore qu'en jaune.

Les vases mis de côté comme dangereux sont lavés et essayés de nouveau, et ils peuvent, si cette fois il ne se produit pas de précipité, être considérés comme non nuisibles à la santé.

Pour reconnaître une glaçure plombique mal cuite, on verse dans le vase une goutte de vinaigre et on l'y laisse pendant quelque temps, puis on y met un petit morceau de zinc granulé pur; si la glaçure est mal cuite, il se forme sur le zinc un dépôt gris cristallisé de plomb métallique.

D'après *M. Müller*, on peut pour découvrir rapidement le plomb et le cuivre dans les émaux et les verres mettre à profit la manière dont ceux-ci se comportent dans la flamme du chalumeau. Un morceau de verre sans plomb exposé dans cette flamme n'éprouve aucun changement, tandis que il n'en est pas ainsi avec un verre plombé, dont on trouve, après le refroidissement, la surface recouverte d'un enduit noir, qui souvent reflète les couleurs de l'arc en ciel. Le noircissement est produit par du plomb métallique, qui s'est séparé dans la masse vitreuse sous forme de fines gouttelettes microscopiques. Les verres d'étain et les émaux, placés dans les mêmes conditions, ne changent pas. On peut de cette manière déterminer avec facilité si la glaçure d'une poterie renferme du plomb. La réaction devient encore plus sensible, si l'on introduit l'échantillon dans un tube de verre et si on chauffe celui-ci en y faisant passer en même temps un gaz réducteur, du gaz d'éclairage, par exemple. L'oxyde de plomb donne lieu à une coloration noire intense, l'oxyde d'étain à un reflet métallique noirâtre, mais qui disparaît si l'on chauffe ensuite dans la flamme du chalumeau.

Composition des pâtes et des glaçures. — L'analyse est effectuée par voie sèche et par voie humide. Par la première voie, on pèse à l'état sec, des différents éléments, après qu'ils ont subi une préparation préliminaire convenable, les quantités déterminées par les résultats de l'analyse de la matière première et ensuite on les mélange. Très souvent, en Angleterre notamment, l'essai est effectué avec le mélange humide. Chaque substance est moulue séparément, elle est ensuite délayée avec de l'eau, puis portée à un poids déterminé sous un certain volume et enfin mélangée avec les autres matières suivant une proportion volumétrique déterminée. Ainsi, par exemple, pour le *grès* on emploie généralement :

La pinte de bouillie de silex pyromaque à	52 onces.
» » de cornishstone	32 »
» » de chinaclay (kaolin)	26 »
» » de blue ou ballclay (argile grasse). .	24 »

On détermine les proportions de chacune des substances qui doivent composer le mélange en pouces mesurés sur la hauteur de la cuve ou de la pinte, on laisse couler, par exemple :

Une hauteur de 5 pouces de bouillie de cornishstone, puis	
» de 7 » » de silex pyromaque, ensuite	
» de 14 » » de chinaclay, et enfin	
» de 20 » » de blueclay,	

et on mélange le tout ensemble.

Pour connaître le *poids sec* du mélange, on évapore l'eau d'une ou de plusieurs pintes des bouillies et on prend la moyenne.

Le silex pyromaque ne fait pas varier le poids sec, mais il n'en est pas de même pour les sables quartzeux employés dans la fabrication du grès ou de la porcelaine, dont les différentes couches d'un même gisement renferment quelquefois des proportions très différentes d'argile, car le poids spécifique du quartz est 2,69, tandis que celui de la substance argileuse ne s'élève qu'à 2,21. Le degré plus ou moins grand de désagrégation du cornishstone produit également des variations. Avec le mélange sec il ne peut se produire de variations que par suite de la variabilité de la teneur en humidité des substances; les erreurs auxquelles cela peut donner lieu sont donc moins importantes qu'avec le mélange humide.

Dans la *manufacture royale de porcelaine de Charlottenbourg*, on ne détermine plus depuis longtemps la teneur des pâtes en substance sèche par dessiccation d'un volume déterminé de la bouillie et pesée subséquente, et on procède d'après la méthode suivante :

Avec la bouillie bien mélangée, on remplit un flacon d'une capacité déterminée (100 C. C. par exemple), on le ferme à l'aide d'un bouchon usé à l'émeri et on pèse. On connaît le poids du contenu en retranchant celui du flacon, et on peut calculer le poids sec en se basant sur les considérations suivantes. Soit *v* le poids du contenu du flacon en centimètres cubes ou en grammes d'eau, *b* le poids en grammes de la bouillie renfermée dans le flacon, *t* le poids de la substance sèche de cette bouillie, *s* le poids spécifique de la substance sèche, *V* la capacité en litres ou en kilogrammas du vase jaugé employé pour le mélange, *T* le poids

de la substance sèche de la bouillie contenue dans V; le poids b de la bouillie renfermée dans le flacon est alors égal au poids t de la substance sèche contenue dans la bouillie et au poids de l'eau de celle-ci. Mais ce dernier poids est égal au poids v du contenu du flacon rempli complètement avec de l'eau, moins le poids de la portion d'eau qui est déplacée par la substance sèche. Si maintenant le poids de la substance sèche est t , et s son poids spécifique, si par conséquent $\frac{t}{s}$ est le poids de l'eau déplacée par la substance sèche de la bouillie, $v - \frac{t}{s}$ est le poids de l'eau contenue dans la bouillie du flacon.

On a donc :

$$\begin{aligned} \text{I.} \quad b &= t + v - \frac{t}{s}, \\ b &= t \left(1 - \frac{1}{s} \right) + v, \\ b &= \frac{s-1}{s} t + v; \end{aligned}$$

le poids de la substance sèche de la bouillie contenue dans le flacon s'élève par suite à :

$$\text{II.} \quad t = \frac{s}{s-1} (b - v).$$

Mais le poids de la substance sèche dans le flacon et celui de la même substance dans le vase jaugé offrent entre eux le même rapport que les capacités des deux vases entre elles, par conséquent :

$$t : v = T : V,$$

d'où :

$$\text{III.} \quad T = \frac{V}{v} t.$$

Si l'on introduit la valeur de t de l'équation II dans la dernière équation, on obtient :

$$\text{IV.} \quad T = \frac{V}{v} \cdot \frac{s}{s-1} \cdot (b - v).$$

Si par exemple le poids b de la bouillie dans le flacon = 126,35 gr., la capacité v du flacon = 100 C. C. ou gr. d'eau, le poids spécifique s de la substance sèche = 2,583, le volume V du vase jaugé = 50 litres ou kilogr. d'eau, on obtient le poids de la substance sèche contenue dans le vase jaugé d'après l'équation IV :

$$\begin{aligned} T &= \frac{50}{100} \cdot \frac{2,583}{1,583} (126,35 - 100) \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{2,583}{1,583} \cdot 26,35 = 21,5 \text{ kilogr.} \end{aligned}$$

On peut éviter le calcul si l'on dresse une table qui fasse connaître le poids sec T de la bouillie contenue dans le vase jaugé, le poids b de la bouillie renfermée dans le flacon ayant été déterminé. Il est convenable d'inscrire dans cette

table les poids de la substance sèche de la bouillie du vase jaugé avec une augmentation constante de 1 kilogr. et en outre de noter les poids de la bouillie dans le flacon qui correspondent à ces poids. Dans ce but, on développe, d'après l'équation IV, la valeur de b . Celle-ci est :

$$V. \quad b = v + \frac{s-1}{s} \cdot \frac{v}{V} \cdot T,$$

valeur qui, comme le montre cette équation, forme une série arithmétique, si T augmente constamment de 1; la différence de la série est

$$\frac{s-1}{s} \cdot \frac{v}{V}.$$

Si maintenant on prend pour les constantes v , V et s les valeurs de l'exemple précédent, on obtient les nombres suivants pour les valeurs des poids de 20 à 25 kilogr. de substance sèche dans la bouillie du vase jaugé. Si

$$v = 100 \text{ gr.}, V = 50 \text{ kilogr. et } s = 2,583,$$

la grandeur de la différence de la série arithmétique s'élève à :

$$\frac{1,583}{2,583} \cdot \frac{100}{50} = \frac{1,583 \cdot 2}{2,583} = 1,2257,$$

et le poids de la bouillie du flacon correspondant au poids de 20 kilogr. de substance sèche est, d'après l'équation V :

$$100 + 1,2257 \cdot 20 = 124,514 \text{ kilogr.},$$

valeur avec laquelle on obtient la table suivante :

Poids de la substance sèche dans le vase jaugé. Kilogr.	Poids de la bouillie dans le flacon. Gr.
20	124,51
21	125,74
22	126,97
23	128,19
24	129,42
25	130,64

Pour déterminer les fractions du poids en substance sèche, on dresse en outre une table comme la suivante :

Poids de la substance sèche. Kilogr.	Poids de la bouillie. Gr.
0,1	0,12
0,2	0,25
0,3	0,37
0,4	0,49
0,5	0,61
0,6	0,74
0,7	0,86
0,8	0,98
0,9	1,10

Doit-on déterminer, à l'aide de ces tables, le poids de la substance sèche, celui de la bouillie dans le flacon s'élevant, comme on l'admet dans l'exemple numérique précédent, à 126,35 gr., on cherche dans la première table et l'on y trouve un nombre immédiatement plus petit 125,74, valeur à laquelle correspond un poids de 21 kilogr. en substance sèche dans le vase jaugé. Mais le poids de 126,35 gr. trouvé pour la bouillie est plus grand que 125,74 de 0,61 gr.; avec ce reste on cherche maintenant dans la table des fractions et l'on trouve qu'il lui correspond exactement 0,5 kilogr., que, par conséquent, le poids de la substance sèche d'un vase jaugé plein de la bouillie essayée est égal à 21,5 kilogr. comme on l'a déjà trouvé précédemment par calcul direct. Les tables précédentes montrent qu'un poids de 0,12 gr. de bouillie dans le flacon de 100 C. C. correspond à un poids sec de 0,1 kilogr., que l'on pourrait par conséquent, à l'aide de cette méthode, pousser l'évaluation jusqu'à 0,01 kilogr., si cela avait une valeur pratique. Il faut naturellement admettre que l'on a à sa disposition une balance, qui, avec une charge de 500 gr., indique encore exactement 0,01 gr., et c'est ce qui devait toujours avoir lieu partout où il est nécessaire de se servir de cette méthode.

Nous devons encore faire remarquer, relativement au calcul de ces tables que ce qu'il y a de plus convenable, c'est de les dresser comme des séries arithmétiques, c'est-à-dire par addition constante de la différence, qui est ici 1,2257, au terme précédent, et en outre de contrôler à des intervalles quelconques, à peu près de 10 en 10 kilogr., l'exactitude des termes en les comparant aux valeurs trouvées par calcul direct d'après l'équation V. On est alors certain qu'il n'y a pas d'erreur, si les termes contrôlés sont exacts, et dans le cas où ils ne le sont pas, il est facile de découvrir rapidement l'erreur, puisqu'elle doit se trouver comprise dans un certain nombre de termes de la série. Tous les termes de la série ayant été déterminés, on calcule les fractions de 0,1 à 0,9, afin que l'on puisse obtenir des valeurs moyennes aussi exactes que possible.

La *détermination du poids spécifique*, que jusqu'ici nous avons supposé connu, est également facile. Partant de l'équation I :

$$b = t + v - \frac{t}{s},$$

on peut poser :

$$\frac{t}{s} = t + v - b,$$

d'où :

$$\text{VI.} \quad s = \frac{t}{t + v - b}.$$

Par conséquent, pour trouver le poids spécifique des corps contenus dans la bouillie, on divise le poids t de la substance sèche renfermée dans la bouillie du flacon par un nombre que l'on obtient en ajoutant à ce poids t le poids v de l'eau que peut contenir le flacon, et retranchant de cette somme le poids de la bouillie renfermée dans le flacon où se trouvait le poids t de substance sèche. Pour trouver le poids t , on verse la bouillie du flacon dans un vase (en porcelaine) taré, après avoir déterminé le poids b de celle-ci, on lave le flacon, on

évapore l'eau avec précaution, on dessèche le résidu à 120° jusqu'à poids constant et avec le poids trouvé on calcule le poids spécifique d'après l'équation VI.

Si le résidu sec des 126,55 gr. de bouillie s'élève à 43,0 gr., le poids spécifique est, d'après l'équation VI :

$$\frac{43,0}{43,0 + 100 - 126,55} = \frac{43}{145 + 126,55} = \frac{43}{16,85} = 2,583.$$

Cette méthode permet de déterminer la teneur des glaçures en substance sèche ; dans la pratique, on se contente de déterminer la consistance des glaçures en plongeant un fragment de poterie dans la glaçure broyée et délayée avec de l'eau, ce qui, avec une habitude suffisante, donne des résultats tout à fait satisfaisants.

Le poids spécifique peut aussi être déterminé à l'aide de l'aréomètre, toutes les fois que la bouillie (comme pour les glaçures) offre une fluidité suffisante pour que l'instrument puisse s'y mouvoir facilement.

Ainsi, d'après l'équation IV :

$$T = \frac{V}{v} \cdot \frac{s}{s-1} \cdot (b-v)$$

ou

$$T = V \cdot \frac{s}{s-1} \left(\frac{b}{v} - 1 \right).$$

Si l'on désigne par S le poids spécifique obtenu à l'aide de l'aréomètre, l'équation devient :

$$T = V \cdot \frac{s}{s-1} \cdot (S-1),$$

parce que

$$s = \frac{b}{v}.$$

La valeur de S pour le développement de la table précédente est :

$$S = 1 + \frac{Ts-1}{Vs}.$$

Le calcul est effectué comme il a été indiqué précédemment.

Cuisson. — La manière dont la cuisson est conduite joue aussi un très grand rôle dans la fabrication des poteries ; on doit s'efforcer d'utiliser aussi complètement que possible les combustibles employés pour le chauffage des fours, de mettre les poteries à l'abri de l'action nuisible des gaz de la combustion et de produire les températures qui conviennent pour chaque espèce de produits. La cuisson offre ici une importance beaucoup plus grande que dans toute autre industrie, parce que ce n'est que par cette opération que les produits acquièrent la véritable valeur d'une masse résistante avec certaines propriétés dues à leur forme et à leur composition. Il importe surtout de rechercher dans quelles conditions la cuisson est effectuée avec le plus d'avantage pour une matière première déterminée et pour le produit. Il y a alors à considérer : l'élévation de la température, le temps pendant lequel on doit la faire agir, les éléments des gaz

produits dans les différents foyers et avec différents combustibles, l'influence de ces gaz sur les propriétés chimiques et physiques de l'argile, etc.

On doit également s'occuper : 1° de *mesurer la température* et 2° d'*analyser les gaz de la combustion* ; les méthodes à employer pour ces deux objets ont déjà été décrites précédemment (voy. Chap. IV, *Pyrométrie*, p. 471 et Chap. VII, *Métaux*, p. 231). Nous ferons seulement remarquer que pour l'analyse des gaz des fours on emploie généralement avec avantage l'appareil d'*Orsat* (p. 238) ou celui de *J. Salleron* (p. 758), ainsi que la burette à gaz de *Bunte. Schwackofer*, de Vienne, a aussi construit un appareil pour l'essai des gaz des cheminées.

Enfin, nous devons encore mentionner que, pour que la combustion marche régulièrement dans les fours, il est surtout nécessaire de *régler le tirage*, ce que l'on peut faire à l'aide de l'appareil construit dans ce but par *Scheurer-Kestner*.

CHAPITRE XXII

VERRE

Généralités. — Le plus ordinairement, la *fabrication* n'est contrôlée qu'indirectement par l'essai des *matières premières* et du *produit principal*, le verre. C'est pourquoi il ne sera question dans les pages suivantes que de la matière première et du produit. La connaissance de la *composition des différentes sortes de verre* fournit pour ces essais des indications importantes, et pour cette raison nous devons en parler tout d'abord.

Éléments du verre. — Sous le nom de verre on désigne, dans le sens général du mot, des masses produites par voie de fusion ignée, complètement amorphes, à cassure conchoïdale, qui peuvent être incolores ou plus ou moins colorés, transparentes, translucides ou complètement opaques. Les corps dont il s'agit ici ne sont jamais des combinaisons simples, mais renferment les bases les plus diverses, unies avec des proportions variables d'acide silicique. On rencontre fréquemment dans la nature de pareils verres tout formés, car des réactions semblables à celles qui produisent le verre et des phénomènes subséquents de dévitrification ont joué un rôle important pendant la formation de la croûte terrestre.

L'expression de verre dans le sens technique s'étend beaucoup moins loin qu'il ne vient d'être dit. Le verre, tel qu'on le produit aujourd'hui en grand pour les usages les plus variés, doit, conformément à son emploi, satisfaire à certaines exigences qui nécessitent une composition déterminée, bien que variable dans des limites encore assez étendues. En fondant à une température élevée, il doit devenir complètement fluide et, en se refroidissant lentement, il ne doit pas se solidifier subitement, mais prendre une consistance devenant graduellement plus visqueuse et plus épaisse. Ce n'est que lorsqu'une masse vitreuse est douée de cette propriété qu'il est possible de lui donner la forme qui convient. En outre, l'emploi des objets en verre exige une faculté de résistance aux agents chimiques allant souvent très loin, les influences atmosphériques continues ne doivent pas surtout exercer la moindre action nuisible sur les surfaces extrêmement brillantes. Certaines autres propriétés, comme le pouvoir réfringent et l'éclat, dépendent également de la composition chimique, et il en est de même de l'aptitude à recevoir des colorations spéciales au moyen d'oxydes métalliques ou de métaux déterminés.

La faculté de résistance aux agents chimiques et atmosphériques et le travail du

verre exigent que celui-ci renferme, outre l'acide silicique, deux oxydes métalliques, dont l'un doit être un oxyde des métaux alcalins (potassium ou sodium), l'autre une terre (chaux ou baryte) ou un oxyde des métaux lourds (oxyde de plomb, rarement oxyde de zinc). La proportion centésimale des éléments qui viennent d'être nommés peut cependant être extrêmement différente, dans des verres qui peuvent également bien être employés aux mêmes usages, elle varie même dans des limites assez étendues. La chimie du verre, comme en général la chimie des combinaisons qui se produisent à de hautes températures, n'a encore été étudiée que très incomplètement et c'est une absurdité de vouloir établir des *formules* pour le verre. Il est évident que le verre n'est point une combinaison unique, nous avons affaire à un mélange de différentes combinaisons, qui, par un refroidissement rapide, se solidifient en une masse complètement amorphe. Dans un grand nombre de verres il est certain qu'une partie de l'acide silicique est dissoute sans être combinée, tandis que dans d'autres c'est une partie de la chaux ou de l'oxyde de plomb qui reste libre. La manière dont les molécules se rangent et la nature des combinaisons qui se produisent dépendent assurément du degré et de la durée de la température comme aussi de la manière dont le refroidissement a lieu. Même dans le verre complètement refroidi, il se produit encore, sous l'influence prolongée de la lumière, des changements, qui quelquefois sont perceptibles à l'œil nu ou qui se manifestent par une modification très sensible des propriétés physiques (le verre devient très cassant, sa couleur change, etc.). Dans le verre refroidi rapidement, les molécules ne se trouvent pas seulement dans l'état de tension réciproque purement physique, il existe aussi une tension de nature chimique dans les molécules mêmes ou entre les différentes molécules. On sait que la surface du verre, toujours refroidie rapidement, offre plus de résistance aux agents chimiques que l'intérieur ; c'est pour cela que les faces usées et polies sont attaquées beaucoup plus tôt.

Les verres, tels qu'ils sont livrés aujourd'hui par l'industrie, sont désignés, si l'on veut s'exprimer chimiquement, par les noms des *bases* qu'ils contiennent. On dit donc *verre de potasse et de chaux*, ou de *soude et de chaux*, *verre de plomb et de potasse* ou de *plomb et de soude*, suivant le métal ou les métaux qui se trouvent combinés avec l'acide silicique. Dans l'industrie les différentes sortes de verres sont désignées par des noms qui varient avec les objets pour la fabrication desquels elles sont employées. Ainsi, on appelle *verre creux*, celui avec lequel on fabrique des vases, tandis qu'on donne le nom de *verre en tables* à celui que l'on transforme en disques plats. Le verre en tables se divise à son tour en *verre en tables proprement dit* pour carreaux de vitres et en *verre à glaces* soufflées. Le *verre à glaces* qui est *coulé* forme aussi une espèce particulière. Les verres en tables et à glaces, ainsi que le verre pour glaces coulées sont presque toujours des verres de soude et de chaux. Les verres creux lorsqu'ils ne servent que pour la fabrication d'objets moins fins, sont le *verre à bouteilles*, le *verre demi-blanc*, le *verre blanc ordinaire*.

Pour les articles plus fins, on remplace la chaux totalement ou partiellement par l'oxyde de plomb et l'on a alors le *crystal* et le *demi-crystal*. Pour le crystal on prend presque toujours la potasse à la place de la soude (verre de potasse et de plomb). Il ne faut pas confondre cette espèce de crystal avec le *crystal de*

Bohême; qui est le plus incolore des verres sans plomb. Le cristal de Bohême est un verre de potasse et de chaux.

Lorsqu'on fond les verres qui viennent d'être nommés avec des oxydes métalliques ou même des métaux, ceux-ci se dissolvent dans le verre fréquemment avec une *couleur* brillante. Les verres plombeux prennent en général la couleur beaucoup plus facilement et plus brillamment que les verres calcaires.

Le verre creux ordinaire (verre à bouteilles) est généralement plus ou moins coloré en vert, parce que pour sa préparation on emploie des matières premières de peu de valeur et renfermant du peroxyde de fer⁴. C'est aussi à la même cause que le verre en tables doit la coloration verdâtre qu'il présente en couches épaisses. Si cette coloration n'est que peu intense, on peut la faire disparaître complètement ou du moins presque complètement par une addition de petites quantités de peroxyde de manganèse ou de protoxyde de nickel. Les verres avec une coloration verte très nette ne peuvent plus être décolorés, mais la couleur verte produite par le peroxyde de fer et la couleur violette due à l'oxyde de manganèse donnent lieu par leur mélange à un *vert jaune*, un *jaune* ou un *brun* plus ou moins intense. Ainsi les bouteilles à madère colorées en vert jaune vif renferment 2 pour 100 de protoxyde de fer avec 4 pour 100 d'oxyde de manganèse, les bouteilles à vin du Rhin colorées en jaune clair renferment 2,25 pour 100 de protoxyde de fer et 6,5 pour 100 d'oxyde de manganèse, et les bouteilles à vin du Rhin de couleur brun orangé foncé contiennent 1 pour 100 de protoxyde de fer avec 6 à 7 pour 100 d'oxyde de manganèse.

Nous allons maintenant indiquer brièvement quelles sont les couleurs que peuvent prendre les verres, en mentionnant les oxydes métalliques qui leur donnent naissance.

Comme on l'a déjà dit, les verres se colorent en *vert* par le peroxyde de fer; l'*oxyde de cuivre*, l'*oxyde chrome* et l'*oxyde d'uranium* donnent également lieu à cette coloration (vert jaune). Des mélanges des différents oxydes métalliques produisent aussi le même effet, tel est, par exemple, un mélange de peroxyde de fer, d'oxyde de manganèse et de protoxyde de cobalt.

Le *protoxyde de cobalt* colore en *bleu*; des quantités extrêmement faibles de cet oxyde suffisent pour produire une coloration intense. L'*oxyde de cuivre* donne aussi un bleu de ciel magnifique, mais seulement avec les verres, dans lesquels l'acide silicique et l'alcali prédominent (vert d'albâtre).

Le *jaune* est produit, comme on l'a dit précédemment, avec un mélange de *peroxyde de fer* et de *peroxyde de manganèse*; mais la couleur est sale. On obtient un jaune vif en ajoutant à la composition de petites quantités de soufre. Le sulfure alcalin qui se forme se dissout dans le verre avec une couleur jaune orangé intense. (L'addition de substances organiques à la composition, comme cela se fait encore très souvent dans les verreries, a pour but de transformer les sulfates alcalins en sulfures.) Un autre jaune brillant, avec lequel on décore le verre superficiellement par glacis, est dû à de l'*argent* métallique dissous dans le verre. Cependant on n'est pas encore parvenu à obtenir ce verre jaune coloré dans toute sa masse.

⁴ Suivant M. Müller (1880), le peroxyde de fer se dissout dans le verre avec une couleur *verte*, en se transformant totalement ou partiellement en protoxyde.

Le verre est coloré en *violet* par l'oxyde de manganèse. Une grande teneur en cet oxyde fait paraître le verre complètement noir. Les verres dont l'alcali est la potasse prennent une coloration violet bleu, tandis que le ton des verres de soude tire sur le violet rouge.

Les verres se colorent en *rouge* lorsqu'on y fait dissoudre dans des conditions convenables de l'*or* ou du *cuivre* métalliques. Avec l'*or* (1/10000) les verres ne se colorent en rouge que s'ils renferment beaucoup d'oxyde de plomb, tandis que la coloration rouge par le cuivre ne réussit bien qu'avec les verres sans plomb.

Les verres dans lesquels on reconnaît nettement à l'œil nu des dépôts cristallins, sont désignés sous le nom de *verres d'aventurine*, si les cristaux ne peuvent être reconnus qu'à l'aide du microscope, il s'agit de *verres d'hématinone*. On les obtient en dissolvant dans le verre à une haute température de grandes quantités d'oxydes métalliques, de métaux ou même de sels (gypse, phosphate de chaux); on laisse ensuite refroidir lentement, afin que la séparation des cristaux se produise. Il y a les aventurines de chrome, les aventurines de cuivre, l'hématinone d'*or*, etc.

Matières premières. — Les principales matières premières que l'on emploie pour la fabrication des différents verres sont: l'*acide silicique*, la *chaux*, le *minium* ou la *litharge*, le *carbonate de sodium*, le *sel de Glauber*, le *carbonate de potassium* et le *spath fluor* (comme fondant). On emploie en outre comme oxydes métalliques decolorants le *peroxyde de manganèse* et l'*oxyde de nickel*. On ajoute aussi assez souvent aux différents mélanges de l'*antimoine* et de l'*acide arsénieux*. L'emploi de ces deux derniers corps étant sans aucune utilité, nous nous contenterons de cette simple mention. Cela nous conduirait aussi trop loin si nous parlions de l'analyse de tous les oxydes métalliques employés pour colorer le verre.

Depuis quelque temps, on emploie aussi dans quelques localités, avec beaucoup de succès, des roches primitives feldspathiques: granite, diabase, porphyres, etc.; mais comme ces matières renferment presque toujours de grandes quantités de peroxyde de fer, elles ne peuvent convenir que pour la fabrication du verre vert. Les *feldspaths* exempts de fer, lorsqu'on peut se les procurer à bon marché, constituent cependant une excellente matière pour le verre blanc.

Acide silicique. — L'acide silicique est un élément commun à tous les verres, sa proportion peut s'élever jusqu'à 80 pour 100. Parmi les formes sous lesquelles l'acide silicique est offert par la nature, le *sable* est la matière la plus convenable et la plus employée. Dans quelques localités on se sert aussi de *quartz* et de *silex pyromaque bocardés*; les variétés noires de ce dernier sont très appréciées en Angleterre, principalement pour le cristal plombeux.

Bien que le sable soit extrêmement répandu dans la nature, les gisements d'une grande pureté, surtout ceux dans lesquels le peroxyde de fer manque complètement, sont extraordinairement rares; c'est ce qui explique pourquoi, par exemple, les usines anglaises emploient pour la fabrication des verres blancs irréprochables du *sable d'Australie*. Pour la préparation des verres inférieurs, surtout du verre vert à bouteilles, on peut cependant prendre sans inconvénient

un sable de moindre qualité, qui ne soit pas souillé par une quantité trop grande de substances étrangères.

Pour apprécier un sable superficiellement, il suffit d'en examiner un certain nombre de grains au microscope (avec un grossissement de 50 diamètres) à la lumière réfléchie et par transparence. Si le sable est de bonne qualité, les grains doivent être transparents et incolores, l'œil ne doit pas apercevoir de substances étrangères; en outre, lévigué avec de l'eau, il ne doit pas troubler celle-ci, et un échantillon chauffé avec de l'acide chlorhydrique doit donner, après dilution avec de l'eau, une solution qui ne soit pas rougie, ou seulement d'une manière à peine appréciable, par le sulfocyanure de potassium. — L'analyse exacte du sable, c'est-à-dire la détermination de la teneur en acide silicique et en substances étrangères est effectuée par *désagrégation*, d'après le procédé qui sera indiqué ultérieurement pour l'analyse du verre. Si l'on ne veut connaître que la *teneur en fer*, on fait digérer un échantillon du sable avec de l'acide chlorhydrique, on évapore après addition d'acide sulfurique jusqu'à expulsion de l'acide chlorhydrique, on réduit par le zinc et on titre à l'aide de la solution de caméléon (voy. p. 480).

Chaux. — On emploie pour la fabrication du verre blanc les variétés naturelles pures du carbonate de chaux — *spath calcaire, poudre de marbre* ou de *craye* — tandis que pour le verre vert on peut très bien se servir de *marne*. On peut en outre utiliser pour ce dernier objet de nombreux déchets industriels, ainsi par exemple le carbonate de chaux, résidu de la préparation de la lessive des savonniers, qui, desséché, fournit une excellente matière dans un état de division extrême.

Les substances précédentes doivent être aussi riches que possible en carbonate de calcium et elles ne doivent pas contenir de fer ou seulement très peu. En outre, il ne faut pas oublier que leur teneur en carbonate de magnésium doit être extrêmement faible, parce que la magnésie rend les verres difficilement fusibles et difficiles à affiner.

Pour déterminer la quantité du *carbonate de calcium*, on met en liberté, par l'acide chlorhydrique ou azotique, l'acide carbonique d'un échantillon pesé et on en mesure le volume. On se sert pour cela d'un appareil analogue en principe à celui de *Scheibler* (p. 723), mais qui permette de mesurer des quantités plus grandes d'acide carbonique; l'appareil de *Mohr*, décrit page 728, serait tout à fait convenable pour cet usage. On peut aussi doser l'acide carbonique par perte de poids à l'aide de l'appareil de *H. Rose* (voy. p. 716).

La quantité trouvée d'acide carbonique ne peut naturellement être calculée en carbonate de calcium que dans le cas de l'absence du *magnésium*. La présence et la quantité de ce dernier sont déterminées de la manière suivante: On arrose 0,5 gr. environ de la substance avec de l'acide chlorhydrique et, après dilution avec de l'eau, on filtre pour séparer le résidu consistant ordinairement en argile, sable, etc. Dans le liquide filtré bouillant, on précipite le peroxyde de fer et l'alumine avec de l'ammoniaque exempté d'acide carbonique, on filtre de nouveau et dans le liquide filtré on sépare la chaux et la magnésie comme il sera dit plus loin, à propos de l'analyse du verre. Si l'on veut doser le *peroxyde de fer* seul, on procède comme on l'a indiqué pour le sable.

Les matières pures employées pour la fabrication du verre blanc ne sont généralement essayées qu'au point de vue de leur *teneur en fer*, parce que avec le temps leur composition change à peine ; mais il n'en est pas de même des *marnes*, dont la composition éprouve souvent de très grandes modifications, et pour ces matières il est par suite absolument nécessaire d'exercer un contrôle régulier.

Minium et litharge. — Ces deux substances sont employées pour la fabrication du cristal ; comme les verres plombeux sont ceux que les oxydes métalliques colorent le plus facilement, les matières qui servent pour leur préparation doivent offrir une très grande pureté. Le minium et la litharge doivent avant tout être complètement exempts d'*oxyde de cuivre* et d'*oxyde de fer*. Pour savoir s'il en est ainsi, on arrose un échantillon avec de l'acide azotique et l'on chauffe au bain-marie pendant longtemps dans une petite capsule. On ajoute ensuite, pour précipiter le plomb dissous, un léger excès d'acide sulfurique et on évapore jusqu'à expulsion de l'acide azotique. Après dilution avec de l'eau et filtration, un échantillon du liquide filtré concentré ne doit pas être bleui par l'ammoniaque ajoutée en excès, et un autre échantillon ne doit pas non plus être coloré en rouge par le sulfocyanure de potassium.

Carbonates de soude et de potasse. — Ils doivent être aussi riches que possible en carbonates et, suivant l'espèce de verre pour la fabrication de laquelle ils sont employés, ils ne doivent pas contenir ou seulement de faibles quantités de peroxyde de fer. En outre, il faut rechercher s'ils ne renferment pas de trop grandes quantités de chlorures alcalins, parce que ceux-ci n'entrent pas dans le verre, mais se séparent sous forme de *fiel de verre* ou en se volatilisant attaquent fortement la maçonnerie des fours. Il est évident que dans la potasse, il faut déterminer la quantité de potassium qui se trouve sous forme de carbonate. Voyez pour l'analyse de la soude et de la potasse, pages 449 et 472.

Sel de Glauber (sulfate de sodium). — A la place de la soude, on prend maintenant généralement pour la fabrication des verres de peu de valeur le sulfate de sodium qui est d'un prix moins élevé. Ce sel mêlé avec du charbon, se transforme à la température des fours de verrerie en sulfite de sodium, qui forme avec l'acide silicique, en perdant son acide sulfureux, du silicate de sodium. On emploie le résidu des cornues des fabriques de salpêtre, le sel de Glauber, tel qu'on l'obtient comme produit intermédiaire dans la fabrication de la soude, ou bien le sulfate de soude calciné extrait des eaux-mères de Stassfurt.

Pour connaître la valeur du sel de Glauber, il est nécessaire de déterminer la quantité du *sulfate de sodium* et du *peroxyde de fer*. Pour doser ce dernier, on chauffe un échantillon avec de l'acide sulfurique, on réduit par le zinc et on titre à l'aide de la solution de caméléon. Le résidu des fabriques de salpêtre contient fréquemment de petites lamelles de ferrite de protoxyde de fer noir, qui proviennent des parois des cornues. Cet oxyde salin de fer ne se dissout pas dans l'acide sulfurique étendu, et c'est pour cela que le résultat du dosage du peroxyde de fer peut être trop faible. Il ne faut donc jamais négliger, lorsqu'on a affaire à des sulfates acides, de dissoudre dans l'acide chlorhydrique, avant la réduction par le zinc, le résidu du traitement par l'acide sulfurique étendu. Pour déterminer la quantité du *sulfate de sodium*, on précipite la solution aci-

difiée par l'acide chlorhydrique au moyen du chlorure de baryum. Il est cependant nécessaire de s'assurer préalablement si la solution du sel de Glauber n'a pas une réaction acide. C'est ce qui a toujours lieu avec le résidu du salpêtre et presque toujours avec le sel de Glauber des fabriques de soude. Dans ce cas, on détermine l'acide libre par titrage, et l'on retranche la quantité trouvée de celle déterminée par le chlorure de baryum, et cela avant de calculer le sulfate de sodium. Le chlorure de sodium peut également être dosé par titrage avec la solution d'argent, seulement il faut préalablement neutraliser exactement la solution du sel de Glauber avec une lessive de soude exempte de chlore. Si la teneur en chaux est considérable, on précipite celle-ci par l'oxalate d'ammonium dans la solution sursaturée par l'ammoniaque et filtrée.

Spath fluor. — Dans les fabriques de verre vert on ajoute toujours à la composition une certaine quantité de spath fluor, parce que l'expérience a appris que l'addition de cette substance peut diminuer beaucoup la durée de la fusion. On emploie fréquemment dans ce but les résidus de la fabrication de la soude avec la cryolithe, bien qu'ils soient très riches en peroxyde de fer et qu'ils ne renferment même pas 50 pour 100 de fluorure de calcium, et en outre leur composition est extrêmement variable; on se sert avec beaucoup plus d'avantage des spathis fluors naturels purs, qui contiennent jusqu'à 90 pour 100 de fluorure de calcium, et dont on extrait, en Thuringe notamment, des quantités considérables.

Dans les spathis fluors destinés à la fabrication du verre, on détermine surtout la teneur en *fluorure de calcium* et en *peroxyde de fer*. Le premier est dosé de la manière suivante : On mélange intimement dans un mortier d'agate 1 gr. environ de la substance en poudre fine avec un poids égal d'acide silicique pur. Il est convenable d'employer de l'acide silicique précipité, lavé et calciné, et on fera bien, si l'on a beaucoup d'analyses à effectuer, de conserver une certaine quantité de l'acide ainsi préparé pour pouvoir s'en servir au fur et à mesure des besoins. On fait tomber le mélange dans un ballon de 150 C. C. environ et l'on détermine le poids du ballon avec son contenu. Dans un autre ballon plus petit, de 50 C. C. environ, dont le col est muni d'un bouchon traversé par une petite pipette (fig. 275), on verse ensuite une certaine quantité d'acide sulfurique concentré, puis on pèse le tout; cela fait, on prend, à l'aide de la pipette, de l'acide sulfurique et l'on en fait couler dans l'autre ballon une quantité suffisante pour couvrir complètement le mélange. Maintenant on repèse le ballon à acide sulfurique et l'on ajoute la quantité d'acide ainsi déterminée au poids du ballon renfermant le mélange. Dans le col de ce dernier on adapte ensuite un bouchon en caoutchouc muni d'un tube à chlorure de calcium et on favorise le dégagement du fluorure de silicium en chauffant doucement. Dès qu'il ne se dégage plus de vapeurs, on met le tube à chlorure de calcium en communication avec une pompe à air et à eau, à l'aide d'un tube en caoutchouc épais pas trop court, et on fait fonctionner la pompe. Au moyen d'un robinet à trois voies placé entre

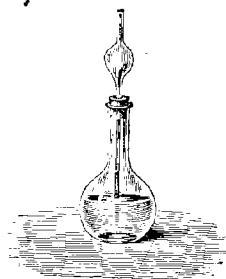


Fig. 275.

la pompe et le tube à chlorure de calcium, on rompt le vide avec précaution environ trois fois; les dernières traces de vapeurs de fluorure de silicium sont ainsi entraînées. On laisse refroidir le ballon lentement, puis on le pèse. La perte de poids représente la quantité du fluorure de silicium dégagé, quantité avec laquelle on peut calculer la teneur en fluorure de calcium. Il est évident que le spath fluor arrosé avec des acides, ne doit pas dégager de gaz carbonique. Si cependant il en dégageait, il faudrait dans un échantillon particulier déterminer la teneur en acide carbonique et en tenir compte.

Peroxyde de manganèse. — La valeur du peroxyde de manganèse destiné à la fabrication du verre dépend de sa teneur en *peroxyde pur*; en outre, lorsqu'il doit être employé pour la préparation du verre vert, il ne doit pas contenir de trop grandes quantités de peroxyde de fer. Il ne doit pas y avoir du tout de peroxyde de fer dans les manganèses que l'on doit employer pour la décoloration du verre blanc. L'analyse du peroxyde de manganèse a déjà été décrite pages 486 et 489.

Roches primitives. — L'analyse des *porphyres*, des *granites*, de la *diabase*, etc., est effectuée de la même manière que celle des verres sans plomb (voy. plus loin). Une roche convient d'autant mieux pour la fabrication du verre qu'elle est plus riche en alcali.

Produit : Verre. — Il n'est pas toujours nécessaire, pour le verrier surtout, de déterminer exactement la proportion centésimale de tous les éléments du verre; on se contente généralement de constater la présence ou l'absence d'un ou de plusieurs corps. Ainsi, on a souvent un grand intérêt à savoir si un verre contient ou ne contient pas d'*oxyde de plomb*, et éventuellement si la proportion centésimale de ce dernier est grande ou petite. Pour que l'analyse puisse être effectuée exactement, cette notion est même indispensable, car un verre qui renferme de l'oxyde de plomb ne peut pas être désagrégé dans un creuset en platine sans danger pour ce dernier.

En outre, il est souvent utile de pouvoir reconnaître rapidement dans les *verres colorés* l'oxyde métallique employé pour la coloration. Ainsi, dans certaines circonstances, il est important de savoir si la couleur verte d'une masse vitreuse a été produite par de l'oxyde de chrome ou de l'oxyde de cuivre. L'oxyde de cuivre colore en vert les verres durs composés d'acide silicique, d'alcalis, de chaux ou d'oxyde de plomb, et en bleu ou en gris bleu les verres d'albâtre, qui sont presque exclusivement formés d'acide silicique et d'alcalis, ou les masses vitreuses tribasiques (émaux). Si maintenant on découvre dans un verre dur vert bleu, dans un verre à bouteilles, par exemple, la présence du cuivre, cela prouve que le verre doit sa coloration à un mélange de cuivre et de protoxyde de cobalt, tandis que la présence de notables quantités d'oxyde de cuivre dans des verres d'albâtre ou des émaux bleus est une preuve que l'on a employé pour la coloration l'oxyde de cuivre seul ou du moins en quantité prédominante. — De même, il est quelquefois important de pouvoir distinguer rapidement avec certitude les verres rouges d'or et de cuivre.

Essai du verre à l'aide du chalumeau. — La méthode dont il va être question est due à *H. Müller*; elle repose sur la manière différente dont se comportent les différents verres dans la flamme du chalumeau. Cette méthode simple et

facile à comprendre n'exige aucun réactif chimique ; le seul ustensile nécessaire est un appareil à l'aide duquel on puisse produire une grande flamme pointue, qui soit suffisamment chaude pour ramollir un petit morceau de verre.

Celui qui a le gaz à sa disposition se sert du chalumeau à gaz avec soufflet connu de tous les chimistes ; dans le cas contraire on se sert de la flamme du chalumeau ordinaire. Mais la manipulation avec ce dernier exige une certaine habitude, aussi vaut-il mieux, pour les personnes qui ne sont pas familiarisées avec l'usage du chalumeau, se servir du petit appareil employé dans ce but avec succès par H. Müller. Cet appareil (fig. 274) se compose essentiellement d'un vase en

fer blanc A, muni de deux ajutages tubulaires dont l'un *a* est étroit et l'autre *b* plus large. Le vase A est rempli avec des substances poreuses, que l'on humecte de temps en temps avec de l'éther de pétrole versé par l'ouverture *c*, munie d'un bouchon à vis. Devant le tube étroit *a* du vase A, préparé comme il vient d'être dit, on dispose une lampe à alcool

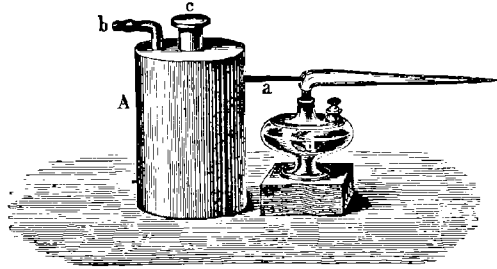


Fig. 274. Chalumeau de H. Müller.

allumée *d*, de façon que la pointe de *a* se trouve devant la flamme un peu au-dessus de la mèche. Sur l'ajutage recourbé *b* on adapte un tuyau en caoutchouc, et l'on pousse dans ce dernier un courant d'air uniforme pas trop fort, soit à l'aide d'un petit soufflet, soit à l'aide de la bouche et en soufflant d'une manière continue. L'air se sature de vapeurs d'éther de pétrole et, chassé dans la flamme de la lampe, il produit une flamme pointue très chaude, tout à fait convenable pour les essais.

Des verres de composition différente se comportent si différemment, lorsqu'on en expose pendant longtemps dans cette flamme de petits fragments ramollis ou qu'on y fait fondre ceux-ci en petits globules, que l'on peut, à l'aide de cette expérience simple et exigeant à peine quelques instants, obtenir de précieuses indications sur la composition du verre soumis à l'essai.

La différence est surtout grande entre les verres sans plomb et les verres plombés, les émaux, etc. Les phénomènes permettent même dans beaucoup de cas de déterminer approximativement la teneur centésimale en plomb.

Si l'on expose dans la flamme, pendant 1 ou 2 minutes, un petit morceau de verre incolore *sans plomb*, de la grosseur d'une grosse lentille à peu près et fixé par fusion à l'extrémité d'une baguette de verre, on ne remarque, après le refroidissement, aucun changement dans le verre fondu en un globule. Si au contraire le verre *renferme du plomb*, on trouve après le refroidissement la surface recouverte d'un enduit noir, qui souvent reflète les couleurs de l'arc-en-ciel. D'après l'intensité de la coloration noire, si le verre n'a pas été exposé trop peu de temps à l'action de la flamme, on peut déterminer approximativement la quantité d'oxyde de plomb renfermée dans le verre.

Les verres qui contiennent beaucoup de plomb noircissent généralement beau-

coup et la goutte vitreuse regardée par transparence paraît complètement opaque. A mesure que la quantité du plomb diminue, la coloration devient plus faible, et lorsque la teneur n'est plus que de quelques centièmes, la goutte colorée seulement à sa surface devient de plus en plus transparente. Si le verre ne renferme que des fractions de centièmes, la couleur noire disparaît presque complètement et la goutte se recouvre d'une sorte de voile brun; cependant lorsque le verre est suffisamment mou, cette couche mince est dépourvue de cohésion, on voit nettement pendant que la goutte est portée au rouge comment le voile se déchire et se transforme en flocons de couleur foncée, phénomène qui augmente encore à haut degré la sensibilité de la réaction. On parvient de cette façon à reconnaître très nettement $\frac{1}{4}$ pour 100 d'oxyde de plomb dans un verre. — Des verres de composition différente, mais renfermant les mêmes proportions centésimales d'oxyde de plomb, ne noircissent pas toujours avec une égale intensité. Les verres durs, avec 7 pour 100 environ d'oxyde de plomb, se recouvrent superficiellement d'une pellicule gris foncé, tandis que les verres mous prennent une coloration noire intense.

Cette coloration noire résulte de la séparation de plomb à l'état métallique, qui, sous forme de gouttelettes d'une finesse extrême, microscopiques, mais que l'on peut apercevoir nettement, enveloppe la masse vitreuse. Avec les verres contenant de l'oxyde de plomb, ce métal se sépare sous l'influence de l'action réductrice de la flamme, et il est étonnant que la coloration noire du verre, par conséquent la réduction de l'oxyde de plomb à l'état métallique, puisse être produite par la flamme la plus oxydante, même par la pointe de la flamme la plus extérieure du chalumeau à gaz oxyhydrogène. Mais ce phénomène surprenant s'explique, si l'on songe qu'une flamme, tant que l'œil peut l'apercevoir, renferme encore des corps non brûlés c'est-à-dire réducteurs. Ceux-ci donnent lieu à la séparation de plomb métallique, qui, une fois mis en liberté, est immédiatement enveloppé par la masse vitreuse fluide et soustrait à l'influence oxydante de l'oxygène. Si sur une gouttelette de verre déjà noircie on fait fondre un petit fragment de potasse ou de soude, on produit à la surface un verre très facilement fusible, mobile, qui renouvelle constamment la surface et qui par conséquent ne peut pas envelopper d'une manière durable le plomb métallique; la couleur noire disparaît alors rapidement dans la pointe de la flamme du chalumeau et on ne peut que difficilement et incomplètement la faire reparaitre.

La recherche du plomb dans un verre n'offre par suite aucune difficulté et avec un peu d'habitude on peut en évaluer approximativement la quantité. Les émaux, les glaçures, etc., peuvent aussi être essayés de la même manière; et ici la réaction acquiert même une très grande importance pratique.

La flamme du chalumeau exerce sur les *verres plombeux* une action réductrice, mais les *verres d'oxyde d'étain*, ainsi que les *glaçures* et les *émaux* préparés avec ces verres, ne se modifient pas dans les mêmes conditions. Si donc on veut, par exemple, rechercher le plomb dans la glaçure d'une poterie, qui ne doit pas contenir d'oxyde de plomb, il suffit d'en chauffer un échantillon comme il vient d'être dit et, si on voit apparaître la coloration noire, on peut affirmer la présence de l'oxyde de plomb vénéneux.

La réaction précédente, qui permet de découvrir le plomb dans les verres, les

émaux, etc., peut être rendue beaucoup plus sensible à l'aide du procédé suivant, un peu différent de celui qui vient d'être décrit.

Au lieu de soumettre un échantillon de verre à l'action du chalumeau, on peut aussi introduire l'objet à essayer dans un tube en verre de 6 à 7 mm. de diamètre intérieur et chauffer le tube au rouge pendant longtemps en plaçant au-dessous une lampe à gaz ou à alcool. Pendant le chauffage, on fait passer à travers le tube un courant lent d'un gaz réducteur quelconque, par exemple de gaz d'éclairage ordinaire ou d'hydrogène. Si le verre essayé renferme du plomb, il se produit également dans ces conditions une coloration noire intense. Si le verre ou l'émail ne renferme pas de plomb, mais de l'oxyde d'étain, il se produit à la surface un reflet métallique noirâtre, mais qui disparaît si l'on expose l'échantillon dans la flamme directe du chalumeau, ce qui sur un autre échantillon peut ne pas se produire. Cela fournit par conséquent un moyen extrêmement simple pour *distinguer les émaux ou les verres d'étain sans plomb d'avec les émaux ou les verres de cryolithe.*

Ce procédé permet en outre de reconnaître certaines particularités qui, généralement, ne peuvent pas être déterminées par l'analyse chimique.

Ainsi, par exemple, des émaux, et surtout des glaçures pour poteries, sont déposés sur des vases ou autres objets métalliques en couches superposées de composition différente. Une lamelle de ces émaux, traitée dans le tube en verre (en ne chauffant pas assez fortement pour qu'il y ait fusion), montre quelle est la couche qui est exempte de plomb et en outre, si la différence dans la teneur en plomb des différentes couches est grande, on aperçoit des différences de coloration qui indiquent l'épaisseur des couches.

Nous ferons remarquer à ce propos que les glaçures sans plomb des ustensiles de cuisine sont fréquemment appliquées sur un fond d'émail plombé, que par suite il vaut toujours mieux employer le tube de verre pour rechercher le plomb dans de pareils émaux.

L'exemple suivant montre quels excellents services rend quelquefois cette réaction : il y a déjà longtemps qu'on s'était demandé comment on pourrait reconnaître si deux verres réunis ensemble avaient été collés au moyen d'un flux plombé. Un fragment des verres réunis, chauffé dans le tube de verre au milieu d'un courant de gaz d'éclairage, a donné sur la ligne de séparation un trait fin noirâtre qui indiquait nettement que le flux employé pour le collage renfermait du plomb.

Comme on l'a déjà dit précédemment, les verres peuvent être colorés en vert par une addition de *peroxyde de fer*, *d'oxyde d'urane*, *d'oxyde de chrome* et *d'oxyde de cuivre*. Les couleurs de fer et d'urane ne peuvent pas être méconnues, mais il est plus difficile de se prononcer pour les colorations dues au cuivre et au chrome.

La flamme du chalumeau rend encore ici d'excellents services et elle permet d'établir la distinction rapidement et sûrement.

Les verres de chaux, de fer et d'urane ne changent pas dans la flamme du chalumeau, tandis que l'oxyde de cuivre dans le verre est réduit à l'état métallique de la même manière que l'oxyde de plomb dans les verres plombés. Toutefois la réduction de l'oxyde de cuivre en cuivre métallique ne réussit bien et sûre-

ment dans la flamme intérieure réductrice, et elle est difficile et incertaine dans la flamme extérieure.

Si l'on chauffe, dans la partie réductrice de la flamme du chalumeau, un petit morceau de verre coloré en vert par de l'oxyde de cuivre (ou un vert d'albâtre, un émail, etc., colorés en bleu par le même corps), on trouve après le refroidissement de la goutte la surface de celle-ci colorée partiellement ou entièrement en rouge transparent par du cuivre séparé. En frottant avec un corps dur on peut aussi, dans la plupart des cas, reconnaître nettement l'éclat métallique caractéristique. Fréquemment, lorsque le verre essayé ne renferme que peu de cuivre, certaines parties offrent une coloration pourpre intense, transparente. C'est également une preuve de la présence de cuivre métallique, car, comme on le sait, ce dernier communique au verre dans lequel il se trouve dissous à l'état métallique une couleur pourpre.

Cette réaction devient moins nette ou ne se produit pas du tout lorsque le verre essayé contient des quantités plus ou moins grandes d'oxyde de plomb. La coloration noire superficielle, qui se produit alors dans les mêmes conditions, peut rendre la couleur du cuivre non perceptible pour l'œil. En frottant la surface avec un objet dur (avec de l'agate), on réussit cependant dans un grand nombre de cas, surtout lorsque l'essai a été chauffé pendant longtemps, à faire apparaître l'éclat du cuivre en quelques points isolés. Mais dans tous les cas, la méthode dont il vient d'être question n'offre pas une exactitude suffisante lorsqu'on l'applique à la recherche du cuivre dans les verres plumbeux.

Au lieu d'exposer l'échantillon de verre dans la flamme directe du chalumeau, on peut aussi le chauffer dans le tube de verre au milieu d'un courant de gaz d'éclairage ou d'hydrogène. Le cuivre se sépare alors uniformément sur toute la surface, ou celle-ci prend, si la teneur en cuivre est faible, une coloration rouge intense.

Les verres *rouges* transparents qui doivent leur couleur à de l'or ou du cuivre métalliques dissous par le verre, offrent entre autres le caractère suivant : refroidis rapidement après avoir été chauffés à une haute température, ils paraissent complètement incolores et ils ne prennent la couleur qui leur est propre que par le recuit. Avec les verres rouges transparents de cette sorte, on peut quelquefois être embarrassé de savoir si l'on a affaire à un verre d'or ou à un verre de cuivre, la détermination préalable à l'aide de l'œil est surtout difficile avec les verres opaques ou les émaux. Si l'on chauffe, dans le tube de verre à l'aide du chalumeau, un petit morceau de verre à essayer et si on les étire un peu tous les deux lorsqu'ils sont ramollis, la couleur produite par l'or ne présentera, après le refroidissement de l'essai, aucune altération, tandis que les verres de cuivre rouges paraîtront complètement incolores.

Cette différence est due à ce que le dépôt qui produit la coloration rouge dans les verres d'or a besoin pour se redissoudre du rouge blanc le plus intense, tandis que, pour les verres colorés en rouge par le cuivre, la température de la flamme du chalumeau est suffisante.

On observera les mêmes phénomènes si l'on chauffe des fragments des verres à essayer dans la flamme directe du chalumeau. Mais comme les verres dont il s'agit ici sont dans la majorité des cas des verres fortement plumbeux, le noircis-

sement superficiel qui se produit trouble un peu le phénomène. C'est pourquoi il est convenable de soustraire l'échantillon à l'influence réductrice de la flamme directe du chalumeau en le plaçant dans un tube de verre. En combinant les deux méthodes, on peut naturellement reconnaître, avec certitude si l'on a affaire à un verre plombé ou à un verre sans plomb.

Analyse chimique du verre. — La verrerie, pour lequel souvent il ne s'agit que de contrôler de temps en temps la composition de son produit, afin de s'assurer si elle n'a pas subi quelque changement, et qui en outre sait exactement quelles matières premières, surtout quel alcali il emploie, n'a pas besoin de déterminer isolément tous les éléments, il lui suffit généralement de doser l'acide silicique, la chaux (et éventuellement le plomb) et ensemble l'alumine, l'oxyde de manganèse et l'oxyde de fer. La différence avec 100 donne l'alcali. — Les verres d'origine inconnue doivent naturellement être analysés plus exactement, il faut surtout déterminer directement l'alcali.

Comme le verre ne peut être dissous par aucun dissolvant, il faut, pour doser ces différents éléments, le soumettre préalablement à une *désagrégation*. A cet effet, on mélange le verre réduit en une poudre extrêmement fine avec du carbonate de potassium pur et l'on chauffe dans un creuset en platine ou en porcelaine sur une lampe à soufflet, jusqu'à ce que le mélange porté au rouge et fondu ne dégage plus de gaz. Les verres qui renferment de l'oxyde de plomb ou de grandes quantités d'autres oxydes des métaux lourds (oxyde de cuivre) ne doivent pas être désagrégés dans un creuset en platine, parce que ce dernier ne manquerait pas d'être attaqué. C'est pourquoi il faut s'assurer préalablement de l'absence de l'oxyde de plomb surtout, en procédant comme il a été dit précédemment.

Nous devons aussi faire remarquer que les objets faits avec le verre pris dans le même creuset, principalement lorsque ce verre est du cristal contenant beaucoup de plomb, n'offrent pas toujours la même composition. Ainsi le verre qui touche immédiatement le fond du creuset est souvent plus riche en plomb que celui de la surface.

Analyse des verres sans plomb. — *Dosage de l'acide silicique.* — Le verre à analyser est pulvérisé dans un mortier à diamant et ensuite trituré dans un mortier d'agate jusqu'à ce que la poudre ne craque plus sous le pilon. Dans un creuset en platine d'une capacité de 30 C. C. environ, on introduit 1 à 1,5 gr. de cette poudre, que l'on mélange bien, à l'aide d'un gros fil de platine, avec 5 à 6 parties de carbonate de sodium en poudre fine et chimiquement pur; le creuset étant couvert et placé sur un triangle en platine, on le chauffe au rouge intense pendant une demi-heure au-dessus de la flamme d'un brûleur de *Bunsen*. Lorsque le chauffage est bien conduit, la désagrégation se fait complètement sans qu'il y ait de projection du contenu du creuset contre le couvercle par suite d'un dégagement trop intense d'acide carbonique. A la fin, on chauffe encore quelques instants sur la flamme directe d'un chalumeau à gaz, jusqu'à ce que le contenu du creuset soit en fusion tranquille. Maintenant on place le creuset avec le triangle, celui-là étant toujours couvert, sur un gobelet de verre rempli d'eau froide jusqu'au bord, de façon que le creuset plonge dans l'eau jusqu'à la moitié de sa hauteur. Après le refroidissement, on trouve le contenu du creuset détaché

dans toutes ses parties des parois de ce dernier et généralement partagé en plusieurs morceaux. On verse le gâteau avec précaution dans un gobelet de verre de 1/2 litre environ de capacité, on lave bien avec de l'eau chaude l'intérieur du creuset, ainsi que le couvercle, en détachant de la paroi les parties insolubles dans l'eau à l'aide d'une baguette de verre portant à son extrémité un petit bout de tube de caoutchouc, et enfin on verse sur la masse fondue environ 100 C. C. d'eau chaude. On laisse maintenant digérer au bain de sable, en agitant fréquemment avec la baguette de verre, jusqu'à ce que la masse se soit disséminée uniformément dans l'eau, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de fragments durs et compacts. On couvre alors le vase avec un grand verre de montre et l'on ajoute avec précaution, à l'aide d'une pipette, environ 40 C. C. d'acide chlorhydrique chimiquement pur. Il est convenable de se servir d'un gobelet de verre à bec, parce qu'alors on peut faire couler l'acide chlorhydrique par ce dernier. Lorsque le dégagement tumultueux de l'acide carbonique est terminé, on chauffe encore pendant quelque temps avec précaution au bain de sable, on lave bien la face inférieure du verre de montre et l'on verse le contenu du gobelet, dans lequel flottent des flocons d'acide silicique gélatineux, dans une capsule en platine qui, remplie jusqu'au bord, contient 200 à 250 C. C. d'eau. Lorsque le liquide a été évaporé presque complètement à sec au bain-marie, opération pendant laquelle il faut agiter fréquemment avec une baguette de verre, et surtout à la fin, on chauffe encore pendant 1/4 d'heure, dans une étuve à 130°, afin de rendre complètement insoluble l'acide silicique séparé. Après le refroidissement, on humecte uniformément le contenu de la capsule avec de l'acide chlorhydrique pur concentré, on arrose avec de l'eau chaude et on filtre pour isoler l'acide silicique séparé. On lave ensuite avec soin à l'eau bouillante, d'abord par décantation, jusqu'à ce que 10 gouttes du liquide filtré ne donnent plus de réaction avec la solution d'argent. L'acide silicique est ensuite desséché complètement à l'étuve à 120° dans l'entonnoir couvert, puis à l'aide d'une barbe de plume on le fait tomber avec précaution dans le creuset, on brûle le filtre sur une spirale de platine, on calcine pendant longtemps, le creuset étant couvert, et on pèse après refroidissement. — La dessiccation complète de l'acide silicique est nécessaire, parce que, lorsque ce dernier contient encore de l'eau, celle-ci se dégage subitement lors de la calcination, ce qui entraîne facilement une perte d'acide silicique.

Dosage de la baryte. — Après la séparation de l'acide silicique, le liquide filtré peut encore contenir des combinaisons du fer, de l'aluminium, du manganèse et du calcium (et éventuellement des combinaisons du magnésium et du baryum). Naturellement, les alcalis ne peuvent pas être dosés dans ce liquide. On s'assure de la présence ou de l'absence de la baryte en ajoutant une goutte d'acide sulfurique. Si ce réactif produit immédiatement ou au bout de quelque temps un précipité, on chauffe le liquide à l'ébullition et on le mélange avec de l'acide sulfurique en excès. Après un repos de quelques heures, on sépare par filtration le précipité de sulfate de baryum, on le lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce que le liquide filtré ne trouble plus la solution d'argent. Dans les verres d'origine allemande, française, etc., c'est à peine si l'on trouve de la baryte, tandis que celle-ci fait souvent partie des éléments des verres anglais,

parce que pour la fabrication de ces derniers on emploie fréquemment comme fondant le carbonate de baryum naturel (withérite).

Dosage en bloc de l'alumine, du peroxyde de fer et de l'oxyde de manganèse. — Si l'on ne veut pas séparer ces trois corps les uns des autres, mais les doser ensemble, on chauffe presque à l'ébullition dans un ballon d'Erlenmeyer le liquide filtré provenant de la séparation de l'acide silicique ou du sulfate de baryum, on sursature avec de l'ammoniaque liquide exempte d'acide carbonique (une solution de chlorure de calcium ne doit pas y produire de précipité), on ferme le ballon avec un bouchon en caoutchouc percé de deux trous, dont l'un est traversé par un tube descendant jusqu'au fond du ballon, et le second par un autre tube dépassant à peine la face inférieure du bouchon, et l'on fait passer à travers le liquide bouillant pendant 1/2 heure à 1 heure un courant d'air rapide. Afin d'éviter la précipitation de la chaux, il faut avoir soin de débarrasser complètement l'air de son acide carbonique, en le faisant passer préalablement à travers une solution de potasse. On sépare par filtration le précipité, qui renferme tout le fer, toute l'alumine et le manganèse, on le lave bien, jusqu'à ce que le liquide filtré ne renferme plus du tout de chlore, on le dessèche et on le pèse après calcination. — Le manganèse est pesé sous forme d'oxyde salin, tandis qu'il se trouve dissous dans le verre sous forme de sesquioxyde. Mais comme il n'existe qu'en faible quantité, l'erreur commise est à peine appréciable, d'autant plus qu'une proportion plus ou moins grande du manganèse se trouve toujours dissoute dans le verre sous forme de protoxyde à côté de sesquioxyde.

Dosage séparé de l'alumine, du sesquioxyde de fer et de l'oxyde de manganèse. — Le liquide filtré provenant de la séparation de l'acide silicique est neutralisé avec de l'ammoniaque liquide, jusqu'à ce qu'il se produise un léger précipité, que l'on redissout dans deux ou trois gouttes d'acide chlorhydrique. On mélange alors avec un excès de solution d'acétate d'ammonium et l'on chauffe à l'ébullition. Le peroxyde de fer et l'alumine sont ainsi précipités sous forme d'acétates basiques, tandis que le manganèse reste en dissolution. En présence de grandes quantités de manganèse, il faut, après la filtration, redissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique, et précipiter de la même manière, si l'on veut être sûr d'avoir tout le manganèse dans le liquide filtré. — On filtre à l'ébullition et aussi rapidement que possible afin de séparer le précipité contenant les acétates; on lave avec de l'eau bouillante additionnée d'un peu d'acétate d'ammonium, on dessèche et on pèse après calcination. On fait tomber dans un creuset le mélange de peroxyde de fer et d'alumine, on ajoute un peu de carbonate de potassium et un petit morceau de potasse caustique, on fait fondre avec précaution et on dissout dans l'acide chlorhydrique le contenu du creuset. On mélange la solution, versée dans une capsule en platine, avec un peu d'acide sulfurique et l'on évapore jusqu'à expulsion de l'acide chlorhydrique. Après dilution avec de l'eau, on réduit le fer avec du zinc granulé au milieu d'un courant d'acide carbonique et après refroidissement on le dose par titrage à l'aide du caméléon. La différence entre le poids du précipité calciné et celui du fer ainsi trouvé donne l'alumine. Il n'est pas plus exact d'inscrire le fer dans le résultat de l'analyse sous forme de peroxyde que le manganèse sous forme de sesquioxyde. Le fer est en majeure partie dissous par le verre sous

forme de protoxyde ou d'oxyde salin, de même les verres de manganèse renferment presque toujours les deux degrés d'oxydation.

Du liquide filtré provenant de la séparation du fer et de l'alumine on précipite le manganèse par le sulfure d'ammonium jaunâtre, ou bien, et c'est la méthode la plus rapide, on fait passer un courant de gaz chlore dans la solution chauffée à environ 60°. Le manganèse est alors précipité sous forme de peroxyde hydraté. On sépare ce dernier par le filtre, on le lave bien et l'on peut, si l'on ne tient pas à une exactitude absolue, le calciner, le peser et l'inscrire dans le résultat de l'analyse sous forme d'oxyde salin. Dans le premier cas, on redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et on précipite le manganèse sous forme de carbonate par le carbonate de sodium, ou sous forme de sulfure hydraté au moyen du sulfure d'ammonium jaunâtre; on calcine le sulfure hydraté dans un courant d'hydrogène et on le pèse.

Dosage de la chaux et de la magnésie. — On chauffe légèrement le liquide filtré provenant de la séparation du peroxyde de manganèse et on le mélange avec un grand excès d'oxalate d'ammonium. Il se produit immédiatement un précipité d'oxalate de calcium, qu'on laisse déposer pendant douze heures environ dans un lieu chaud, et l'on jette sur un petit filtre le liquide surnageant le précipité. Si le liquide filtré, mélangé avec du phosphate de sodium, ne donne pas de précipité après un repos de quelques heures, il n'y a pas de magnésium et l'on peut faire tomber le précipité sur le filtre et le laver. Dans le cas contraire, on décante sur le filtre aussi complètement que possible le liquide surnageant le précipité, on redissout celui-ci dans l'acide chlorhydrique, on étend avec de l'eau, on ajoute de l'ammoniaque liquide en excès et l'on précipite pour la deuxième fois avec une quantité pas trop faible d'oxalate d'ammonium. Lorsque le précipité s'est déposé, on filtre sur le filtre employé en premier lieu et on lave bien l'oxalate de calcium. On peut maintenant dessécher ce dernier et le transformer en carbonate par chauffage dans un creuset, ou, si l'on a affaire à de petites quantités, on oxyde au moyen d'une calcination énergique. Mais on arrive plus rapidement au but en le dissolvant sur le filtre dans l'acide sulfurique étendu bouillant et titrant à l'ébullition avec le caméléon. On peut ensuite réduire autant que possible par évaporation le liquide filtré contenant toutes les combinaisons du magnésium, puis le précipiter par le phosphate de sodium.

Dosage de l'acide sulfurique. — On n'a pas souvent à effectuer le dosage de l'acide sulfurique dans le verre. Les verres fabriqués avec le sulfate de sodium peuvent dans certaines circonstances dissoudre 2 p. 100 de ce sel. Dans ce cas, on porte à un volume déterminé la solution séparée par filtration de l'acide silicique et dans une partie mesurée on dose l'acide sulfurique par précipitation avec le chlorure de baryum, tandis que dans l'autre partie on détermine les autres éléments. (Il est évident que le carbonate de potassium employé pour la désagrégation doit être complètement exempt de sulfates.)

Dosage des alcalis. — Les alcalis doivent être déterminés dans un échantillon particulier par désagrégation au moyen de l'acide fluorhydrique. On emploie avec avantage dans ce but le *fluorure d'ammonium*. On mélange 1 à 2 gr. du verre réduit en poudre extrêmement fine avec une quantité six fois plus grande de ce sel, on ajoute un peu d'eau et on soumet le tout à l'action d'une douce chaleur

et à la fin on chauffe jusqu'au rouge faible, tant qu'il se dégage des vapeurs. On humecte le résidu avec de l'acide sulfurique concentré, dont on élimine ensuite l'excès en chauffant. Maintenant on dissout les sulfates dans l'acide chlorhydrique dans lequel ils ne doivent pas laisser de résidu, si la désagrégation a été complète, et de la dissolution on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Sans filtrer, on ajoute ensuite de l'ammoniaque jusqu'à sursaturation, puis une quantité suffisante de carbonate d'ammonium. On laisse reposer, on filtre et on lave bien le précipité. On évapore à sec le liquide filtré et on calcine jusqu'à expulsion des sels ammoniacaux. On dissout dans un peu d'eau le résidu qui, outre les chlorures alcalins, ne peut contenir que de petites quantités de combinaisons du calcium et du magnésium. On précipite le calcium par l'oxalate d'ammonium. S'il y a du magnésium, on ajoute tout d'abord un peu de lait de chaux pur et l'on précipite tout le calcium dans le liquide filtré par l'oxalate d'ammonium. On évapore à sec dans une capsule en platine le liquide séparé par filtration de l'oxalate de calcium, on calcine le résidu doucement, on le laisse refroidir et on le pèse. On obtient ainsi la quantité totale des alcalis sous forme de chlorures.

Si avec le sodium il y a du potassium, il faut précipiter ce dernier par le chlorure de platine et le peser à part.

On peut aussi, pour doser les alcalis dans les verres, ainsi que dans les silicates en général, employer la méthode suivante, qui est beaucoup plus simple : On mélange intimement le verre en poudre fine avec huit fois son poids de carbonate de baryum pur et on chauffe pendant longtemps dans un creuset au rouge blanc vif. On fait bouillir avec de l'eau le contenu du creuset et dans le liquide filtré chauffé à l'ébullition on fait passer un courant d'acide carbonique afin de précipiter le calcium et le baryum. On évapore à siccité le liquide acidifié par l'acide chlorhydrique, on reprend par l'eau et l'on filtre s'il reste un résidu. On évapore la solution obtenue, et le résidu calciné donne la quantité du chlorure alcalin. Mais comme dans ce cas on ne sait jamais d'une manière positive si la désagrégation a été complète, on doit préférer, s'il s'agit d'analyses exactes, la désagrégation avec le fluorure d'ammonium.

Analyse des verres plombeux. — L'analyse des verres dans lesquels la chaux est remplacée totalement ou partiellement par l'oxyde de plomb, est effectuée à peu près d'après la méthode qui vient d'être décrite pour les verres sans plomb.

Dosage de l'acide silicique. — La désagrégation ne doit pas être faite dans un creuset en platine, mais dans un bon creuset en porcelaine. Le verre en poudre fine est mélangé dans le creuset avec six fois son poids de carbonate de potassium pur, et, le couvercle étant mis en place, on chauffe d'abord sur la flamme d'un brûleur de *Bunsen* et ensuite à l'aide du chalumeau à gaz, jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille. On laisse refroidir lentement le creuset avec son contenu en le plaçant à une certaine distance au-dessus d'une petite flamme du brûleur de *Bunsen*, on met le couvercle et le creuset dans un gobelet de verre, on verse de l'eau par-dessus et l'on chauffe au bain de sable ou au bain-marie, afin d'éviter les soubresauts, jusqu'à ce que le contenu du creuset soit uniformément désagrégé. On lave bien le creuset et son couvercle et on les ôte du gobelet. Après avoir couvert ce dernier avec un verre de montre, on ajoute avec précaution un excès d'acide azotique et l'on évapore à siccité complète au bain-marie dans une

capsule en porcelaine. On humecte le résidu avec de l'acide azotique après l'avoir chauffé à l'étuve à 130°, on étend avec de l'eau bouillante et l'on filtre pour séparer le précipité d'acide silicique.

Dans ces conditions, le dosage de l'acide silicique peut ne pas être exact, parce que le carbonate de potassium fondu non seulement désagrège la substance, mais encore attaque le couvercle du creuset et même la pâte de celui-ci. C'est pourquoi on obtient toujours une teneur trop grande en acide silicique, ainsi qu'en alumine et en chaux, corps dont est composée la couverture du creuset ; le résultat final peut être trop élevé de plus de 1 pour 100. S'il s'agit de doser l'acide silicique dans les verres plombés avec une exactitude absolue, on peut effectuer la désagrégation dans de petits creusets en fer doux qui résistent parfaitement à l'action des alcalis carbonatés et caustiques fondus.

Dosage de l'oxyde de plomb. — On mélange avec un excès d'acide sulfurique le liquide filtré provenant de la séparation de l'acide silicique et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à expulsion de l'acide azotique libre. On filtre pour séparer le sulfate de plomb précipité et on lave, en se servant d'abord d'eau chargée d'acide sulfurique, etc. Si à côté du plomb il y a de la baryte, on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré, et la baryte par l'acide sulfurique dans le liquide filtré.

Pour doser les autres éléments dans les verres plombés, on procède comme il a été dit précédemment à propos de l'analyse des verres sans plomb.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER

ESSAI DE L'EAU

(PAGES 1 A 17)

Composition de l'eau, 1. — Prise de l'échantillon moyen, 2. — Détermination du résidu solide, 2. — Chlore, 2. — Acide azoté, 2. — Acide azotique, 3. — Acide sulfurique, 3. — Ammoniac, 6. — Fer, calcium et magnésium, 7. — Matières organiques, 8. — Détermination de la dureté : Méthode de Clarke, 8; méthode hydrotimétrique de Boutron et Boudet, 10. — Examen microscopique, 17.

CHAPITRE II

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES COMBUSTIBLES

(PAGES 18 A 36)

Généralités, 18. — Opérations préliminaires : prise de l'échantillon, 19; division mécanique, 20. — Détermination du poids spécifique, 20. — Détermination de l'humidité, de l'hygroscopicité et du pouvoir d'imbibition, 21. — Détermination des cendres, 22. — Dosage du soufre, 24. — Dosage du phosphore, 25. — Détermination du rendement en coke (essai pour coke), 27. — Classification des charbons d'après leur rendement en coke, 28. — Classification des charbons d'après la nature de leur coke, 29. — Détermination de l'usage auquel peuvent servir les charbons d'après l'essai pour coke, 29. — Essai par carbonisation des combustibles non employés pour la fabrication du coke, 30. — Analyse élémentaire : pratique de l'analyse, 31; dosage de l'azote, 35; représentation des résultats de l'analyse, 35.

CHAPITRE III

DÉTERMINATION DE LA VALEUR CALORIFIQUE DES COMBUSTIBLES

(PAGES 37 A 46)

Généralités, 37. — Détermination de l'effet calorifique par calcul, d'après les résultats de l'analyse élémentaire, 37. — Méthode de Berthier, 38. — Détermination directe de la chaleur effectivement dégagée par la combustion : calorimètres, 39; calorimètre de Rumford, 39; calorimètre de Bolley, 39. — Chaudière à vapeur, 43. — Consistance (cohésion) des combustibles.

CHAPITRE IV

PYROMÉTRIE

(PAGES 47 A 83)

Généralités, 47. — Pyromètre à graphite de Steindl et Hartung, 49. — Application du thermo-

mètre à mercure à la détermination des températures élevées, 55. — Détermination des températures par l'observation des points de fusion, 57. — Déterminations colorimétriques, 60. — Pyromètre électrique de William Siemens, 69. — Tables pour les déterminations calorimétriques, 74.

CHAPITRE V

GAZ D'ÉCLAIRAGE

(PAGES 84 A 109)

Généralités, 84. — Houille : dosage du carbone et de l'hydrogène, 84; de l'azote, 84; du soufre, 84; détermination de la cendre totale, 85. — Gaz brut : dosage de l'ammoniaque, 85; de l'acide carbonique, 87; de l'hydrogène sulfuré, 88; du goudron, 90. — Mélange de Laming : dosage du soufre, 92; du fer, 92; du peroxyde et du protoxyde de fer, 93; du cyanogène, 93; du sulfate et du sulfocyanure d'ammonium, 93; de l'ammoniaque, 93. — Gaz épuré : Combinaisons sulfurées, 93 (sulfure de carbone, 94, hydrogène sulfuré, 94); dosage du soufre total, 94; méthode de Valentin-Tieftrunk, 94; d'Evans, 96; de Letheby, 97. — Dosage de l'ammoniaque, 98; de l'acide carbonique, 98. — Valeur éclairante, 99; photomètre de Bunsen, 100; flamme normale, 101; brûleur, 103; photomètre de Lowe, 104; photorhéomètre de Girond, 104; appareil d'Erdmann, 104. — Méthode suivie à Paris pour l'essai du pouvoir éclairant et de la bonne épuration du gaz, 104. — Détermination du poids spécifique, appareil de Schilling, 107. — Eau du gaz, 109. — Coke, 109.

CHAPITRE VI

HYDROCARBURES SOLIDES ET LIQUIDES DU RÈGNE MINÉRAL

(PAGES 110 A 168)

1. Paraffine et huiles minérales, 110.

Généralités, 110. — Matières premières, 111. — Charbons bitumineux, 111; teneur en eau, 111; détermination de la valeur des charbons bitumineux destinés à la fabrication du goudron, 111; essai pour goudron, 112. — Noir d'os et poudre décolorante ou noir, 113; teneur en eau, 113; en carbone, 113; essai direct du pouvoir décolorant, 114; recherche des matières colorantes étrangères, 114; rapidité avec laquelle une poudre décolorante se dépose dans la paraffine fondue, 114. — Acide sulfurique anglais, 114. — Soude caustique, stéarine, pétrole, 115. — Goudron, 115; point de fusion, poids spécifique, 115; essai du goudron par distillation fractionnée, 116. — Huiles, 117; point de solidification, 117; dosage de la créosote, 117; détermination du poids spécifique, 118. — Résidus charbonneux, 119. — Paraffine, 119; caractères extérieurs, point de fusion, 119; détermination du point de fusion de la paraffine d'après la méthode du Comité de l'industrie des huiles minérales, 119; d'après la méthode anglaise, 121. — Huiles, 121, point de solidification, 122. — Résidus charbonneux des cornues, 122.

2. Ozokérite et cérésine, 122.

Généralités, 122. — Ozokérite, 123; point de fusion, pureté, 123; rendement, 124. — Noir, 124. — Acide sulfurique fumant et soude caustique, 124. — Cérésine, 124; détermination du point de fusion, 125; falsifications, 126. — Résidus charbonneux, 126.

3. Pétrole, 127.

Pétrole brut, 128; poids spécifique, 128; distillation fractionnée, 129; d'après le point d'ébullition des fractions, 129; d'après le poids spécifique des fractions, 131. — Essai de l'huile brute au point de vue de sa teneur en paraffine, 132. — Détermination de la valeur des huiles minérales brutes (pétrole et huile de schiste) à l'aide de l'appareil de H. Deville, 133. — Fabrication, 134; huiles de Pennsylvanie, de la Galicie orientale, brute de Russie, du Canada, pétrole brut de Moldavie, allemand, d'Italie, huile de Rangoon, 136. — Huile à brûler, 137; couleur, odeur, action de l'acide sulfurique concentré, teneur en acide, 137; poids spécifique, 138. — Essai par distillation, 138. — Dangers du pétrole, 141; appareils pour la détermination du point d'inflam-

mabilité, 143; I. Appareils dans lesquels on mesure la tension de vapeur, 144; II. Appareils dans lesquels l'inflammabilité est directement observée par l'inflammation des vapeurs développées à une température déterminée, 146. — Méthode de V. Meyer pour la détermination de la température d'inflammation, 158; appareil de Haas, 158. — Détermination du pouvoir éclairant, 160. — Éther de pétrole, cymogène, gazoline, néoline, rhigolène, benzine, etc., 162. — Distinction de la benzine du pétrole d'avec la benzine de goudron de houille, ou des huiles légères de naphte brut d'avec les huiles légères de goudron de houille, 162. — Huiles de graissage pour machines (huiles lubrifiantes), 163; détermination du poids spécifique, 163; essai de la consistance ou de la fluidité, 163; recherche des matières facilement volatiles, 164; détermination du point de solidification, 165; recherche de la résine, 165, des acides, 166, de la créosote, de l'acide carbonique et des substances analogues, 166; essai par l'acide sulfurique, 167; traitement par l'acide azotique, 167; détermination des composés non dissous, 167; de la présence des matières mucilagineuses, 167; essai du pouvoir lubrifiant, 167. — Dosage des huiles grasses dans les huiles minérales, 167. — Essai des huiles lourdes au point de vue de leur teneur en paraffine, 168, au point de vue de leur emploi pour la préparation du gaz, 168.

CHAPITRE VII

MÉTAUX

(PAGES 169 A 390)

1. Fer, 169.

Généralités, 169. — Matières premières, 170. — Prise de l'échantillon, 170. — Minerais de fer : essai par voie sèche ou par fusion, 170; ustensiles pour l'essai par voie sèche, 173; Fourneau à creusets, 173, creusets, 174, pince à creusets, 174; pratique de l'essai par voie sèche, 174; conclusions à tirer de l'essai par voie sèche relativement à la composition du lit de fusion, 175. — Essai par voie humide, 176 : Éléments des minerais de fer, 176. — Pratique de l'essai : analyse qualitative, 176. — Analyse quantitative, 178 : Dissolution et désagrégation des minerais, 179. — Dosage du fer, 179 : Méthode par le caméléon, 180. — Méthode par le perchlorure d'étain, 184. — Dosage du peroxyde et du protoxyde de fer dans un même minerai, 188. — Dosage de l'acide silicique, de l'aluminium, du manganèse, du calcium et du magnésium en l'absence d'autres métaux lourds et terreux, 188. — Méthode par l'acétate de sodium, 188; méthode par le carbonate d'ammonium, 191. — Recherche et dosage du cuivre, du plomb, de l'arsenic et de l'antimoine, 193. — Recherche et dosage du chrome, 195. — Recherche et dosage du zinc, du cobalt et du nickel, 197. — Recherche et dosage du baryum, 198. — Recherche et dosage de l'acide titanique, 198. — Dosage des alcalis, 199. — Dosage de l'acide phosphorique, 200 : Méthode par le molybdate d'ammonium, 201, par le molybdate de potassium, 203. — Dosage du soufre et de l'acide sulfurique, 205; dosage du soufre total, 204; dosage de l'acide sulfurique combiné au calcium ou sous forme d'autres sulfures solubles, 205. — Dosage de l'eau et de la substance organique, 205. — Dosage de l'acide carbonique, 206. — Fondants, 207. — Fer (fonte et fer malléable), 208. — Prise de l'échantillon et division, 208. — Essai qualitatif, 208. — Analyse quantitative : Dosage du carbone, 209, du carbone total, 209, du graphite, 215, du carbone combiné, 216. — Méthode colorimétrique, 216. — Dosage du silicium, 218. — Dosage du phosphore, 219. — Dosage du soufre, 222 : Méthode d'Eggertz, 223, par le brome, 224, par le perchlorure de fer, 226. — Dosage du manganèse, du cuivre, du cobalt, du nickel et de l'arsenic, 226. — Dosage indirect du manganèse, 227. — Dosage du chrome, 228. — Dosage du tungstène, 229. — Scories, 231. — Gaz, 234 : Prise de l'échantillon et dosage des poussières, 234; vases collecteurs, 232; marche de l'essai, 234. — Méthode de Bunsen, 235, de Stockmann, 237, d'Orsat, 238. — Appendice : Dosage volumétrique du manganèse dans les minerais et les produits des usines à fer, 241; réactifs, 242; dosage du manganèse dans les minerais, 242, dans le manganèse brut, la fonte et le fer malléable, 243.

2. Des essais métallurgiques en général (ceux de fer exceptés), 244.

Généralités, 244. — Prise de l'échantillon moyen, 244. — Pulvérisation des échantillons, 245. — Détermination de l'humidité, 245. — Anciennes méthodes d'essai, 246. — Essais au chalumeau, 246.

— Appareils : balances et poids, 247 ; fourneaux et creusets, 247. — Réactifs, 248. — Nouvelles méthodes d'essai, 248 ; méthodes volumétriques, 248, colorimétriques, 249, électrolytiques, 249 ; combinaison de la voie sèche et de la voie humide, 249.

3. Cuivre, 249.

Généralités, 249. — Minerais, 250. — Dosage du cuivre, 250. — Essais par voie sèche, 251. — Méthode allemande, 251, anglaise, 252. — Essais par voie humide, 252 ; — Désagrégation de la substance, 253 ; — Méthodes volumétriques, 253 ; Méthode par le sulfure de sodium, 253, par le cyanure de potassium, 255, par le protochlorure d'étain, 257 ; méthode iodométrique, 258, par le caméléon, 258 ; méthode de Mohr, de Schwarz, de Schützenberger et Risler, de Lagrange, de Galletti, de Volhard, 259. — Méthodes colorimétriques, 260. — Méthodes pondérales, 260 ; — Dosage du cuivre sous forme métallique, 261, procédé suédois modifié, 261, par électrolyse, 262 ; dosage du cuivre sous forme de sulfure, 266 ; précipitation du cuivre sous forme de sulfocyanure, 218. — Dosage du soufre, 268 ; Méthode de Frésenius, 268 ; méthode de Kolb, 269 ; dosage du soufre par voie humide, 269. — Marche systématique de l'analyse des minerais les plus importants : cuivre natif, cuivre oxydulé, diopside, cuivre sulfuré, 270 ; cuivre gris, 271 ; bourbonite, 273. — Marche systématique de l'analyse des produits d'usines les plus importants : Matte de cuivre, 273 ; loupes, 274 ; scories de cuivre, 276 ; cuivre micacé, cuivre noir, 277. — Cuivre, 278 ; cuivre de ciment, 279 ; cuivre affiné et cuivre raffiné, 279. — Alliages de cuivre, 279 ; cuivre et zinc, cuivre et nickel, cuivre, zinc et nickel, cuivre et étain, 279 ; cuivre, étain, zinc et plomb, cuivre et argent, cuivre et or, cuivre, argent et or, 280 ; cuivre phosphoreux, bronze phosphoreux, 280.

4. Plomb, 280.

Généralités, 280. — Dosage du plomb, 282 ; — Essais par voie sèche, 282 ; Méthode pour les minerais exempts de soufre (et les produits d'usines), 282 ; — Méthodes pour les minerais sulfurés pauvres en autres sulfures métalliques ; essai dans des vases en argile, 283, dans des creusets en fer, 283 ; essai par le cyanure de potassium, 284 ; — Méthodes pour les minerais sulfurés mélangés avec de grandes quantités d'autres sulfures métalliques ; méthode par l'acide sulfurique, 284 ; par le carbonate de potassium, 284. — Essais par voie humide, 285 ; — Méthodes volumétriques : Méthode de Streng, 285, de Hempel, 285, de W. Diehl, 285 ; Dosage du plomb par la méthode pondérale, 286 ; méthode du Bleiberg, de Storer et Mohr, 287. — Marche systématique de l'analyse complète des minerais les plus importants, 288 : Galène, 288, jamesonite, boulangerite, zinkénite et autres combinaisons de sulfure de plomb et de sulfure d'antimoine, 288 ; bourbonite, plomb carbonaté, 289 ; plomb vert, plomb brun, pyromorphite, mimétésite, 290 ; plomb chromaté, 291. — Produits d'usines, 291 : Matte de plomb, 291 ; dosage du soufre, du plomb, du cuivre, de l'argent, 291 ; scories de plomb, litharges, fond de coupelles, 291 ; plomb dur, 291 ; plomb, plomb mou, plomb raffiné, 291 ; dosage du soufre, 291, de l'argent, des autres métaux contenus dans le plomb, 292. — Marche systématique de l'analyse des produits d'usines les plus importants, 293 ; — Mattes de plomb, mattes de cuivre plombifères, 293 ; speiss de plomb, 293 ; scories de plomb, 294 ; litharge, 295 ; plomb d'œuvre, plomb mou, plomb dur, 296. — Alliages de plomb, 296 ; étain et plomb, laiton plombé, bronze, antimoine et plomb, 296 ; arsenic et plomb, étain, plomb et bismuth, 297.

5. Argent, 297.

Généralités, 297. — Prise de l'échantillon moyen, 298. — Essais d'argent par voie sèche, 298 : Essais par coupellation, 248 ; essais au creuset, 301 ; essai pour plomb et essai pour argent combinés, 301. — Essais d'argent par voie humide, 302 ; — Dosage volumétrique de l'argent, 302 ; méthode de Gay-Lussac, 303, de Volhard par le sulfocyanure d'ammonium, 307, de Pisani, de Vogel, 309. — Dosage de l'argent par la méthode pondérale, 309. — Marche systématique de l'analyse des minerais les plus importants, 310 ; argent natif, 310 ; argent sulfuré, miargyrite, argent antimonio-sulfuré, proustite, polybasite, cuivre gris, 311. — Argent, 311. — Alliages d'argent les plus importants, 312 : argent et cuivre, détermination de la teneur en argent par la méthode hydrostatique, 312 ; argent et or, argent et mercure, argent et plomb, argent et zinc, 313.

6. Or, 313.

Généralités, 313. — Essai des pyrites, des quartz et des cendres de pyrite tenant or, 313 ; essai par lavage, par amalgamation, 34 ; essai par coupellation et au creuset, 714 ; essai par chloruration, 315. — Essai pour or des produits métallurgiques et des alliages (monnaies) contenant de

l'argent et de l'or, 316; — Séparation de l'argent et de l'or dans l'or argentifère par l'acide azotique, 316; séparation de l'or et de l'argent dans l'argent aurifère par l'acide azotique, 319; séparation de l'or et de l'argent par l'eau régale, 320; séparation de l'argent et de l'or par l'acide sulfurique, 321. — Séparation de l'or d'avec le platine, le palladium et l'iridium, 321. — Marche systématique de l'analyse des minerais les plus importants, 322: Or natif, minerais tellurés, 322 — Or et alliages d'or, 322.

7. Platine, 323

Mine de platine, 323; détermination de la teneur en platine, 323, de la quantité du sable, 324. — Dosage du platine dans les résidus de la préparation de ce métal, 323. — Essai docimastique des alliages, 325. — Essais par voie humide, 326. — Séparation du platine d'après W. Schneider, 326; Monnaies de platine, 326; Dosage du platine dans les alliages avec l'or, l'argent et le palladium, d'après Wittstein, 327.

8. Zinc et cadmium, 327.

Généralités, 327. — Dosage des éléments volatils dans la calamine, 328. — Détermination de la teneur en soufre dans les blendes grillées, 328. — Détermination de la teneur en zinc dans les minerais, 328: — Désagrégation du minerai et séparation du zinc d'avec les métaux qui l'accompagnent, 328; première méthode, 328; deuxième méthode, 330. — Dosage volumétrique du zinc, 331: — Méthode par le sulfure de sodium, 331, par le ferrocyanure de potassium, 334, par le caméléon, 334. — Dosage du zinc par la méthode pondérale, 335, sous forme d'oxyde, 335, sous forme d'oxalate, 336, sous forme de sulfure, 336, par électrolyse, 338. — Dosage pondéral du cadmium dans les minerais, 339. — Marche systématique de l'analyse des minerais de zinc les plus importants, 340; zinc oxydé rouge, zinc oxydé siliceux, 340; calamine et blende, 341. — Zinc, 341. — Poussières de zinc, 342. — Déchets de zinc, 343. — Marche systématique de l'analyse des alliages de zinc les plus importants, 343; cuivre et zinc, argent et zinc, cuivre, zinc et nickel, 343.

9. Nickel et cobalt, 343.

Nickel, 343. — Cobalt, 344. — Méthode de Plattner pour les essais de nickel et de cobalt, 344. — Minerais ne contenant pas de cuivre, 345; minerais contenant du cuivre, 347. — Essais de cobalt, 348. — Méthodes volumétriques, 348; méthode de Künzel, 348; dosage du cobalt, d'après Winkler, 349; autres méthodes, 349. — Méthodes pondérales, 349: — Séparation du fer d'avec le nickel et le cobalt, 350. Méthode par le carbonate et l'acétate de sodium, 350, par le carbonate de baryum, 352, par l'hydroxyde d'ammonium, 352, par l'acide oxalique, 352. — Séparation du manganèse d'avec le nickel et le cobalt, 353; — Séparation du zinc d'avec le nickel et le cobalt, 353; — Séparation du nickel et du cobalt, 353. Méthode par l'azotite de potassium, 354, par le cyanure de potassium, 354. — Dosage électrolytique du nickel et du cobalt, 353. — Marche systématique de l'analyse des minerais et des produits d'usines les plus importants, 356: Minerais sans arsenic: nickel sulfuré et cobalt sulfuré, 356; minerais contenant de l'arsenic: nickel arsénio-sulfuré, cobalt gris, smaltine, chloantithe, nickel arsenical, pyrite arsénico-cobaltique, 356; Produits d'usines: cuivre noir, matte de cuivre, 357. — Nickel, 357. — Smalt, 357. — Marche systématique de l'analyse des alliages les plus importants, 358: cuivre et nickel (monnaies), 358; cuivre, zinc et nickel (argentan, maillechort), 358. Séparation par l'hydrogène sulfuré, 359; méthode par le cyanure de potassium, 360, par volatilisation du zinc, 360.

10. Mercure, 360.

Généralités, 360. — Essais de mercure par voie sèche, 361; Méthode d'Eschka, 362. — Méthodes volumétriques, 362. — Dosage du mercure par la méthode pondérale, 362: à l'état métallique par voie sèche, 363, par voie humide, 363, sous forme de protochlorure, 364, de sulfure, 364. — Marche systématique de l'analyse du minerai le plus important (cinabre), 364. — Mercure, 365.

11. Bismuth, 365.

Généralités; — Essai qualitatif, 365; dosage du bismuth dans les minerais, 366. — Dosage pondéral du bismuth, 366; — sous forme métallique, 366, séparation du bismuth d'avec d'autres métaux, 367, d'avec le plomb, 367, d'avec l'argent, 367, d'avec le cuivre, 367, d'avec le nickel, le cobalt et le fer, 367. — Méthodes volumétriques, 368. — Bismuth, 368. — Alliage d'étain, de plomb et de bismuth, 369.

12. Étain, 370.

Généralités, 370. — Essais par voie sèche : Méthode, allemande, 370 méthode anglaise, 370. — Méthodes volumétriques, 371 ; par le bichromate de potassium, 372, par le permanganate de potassium, 372, par la solution d'iode, 373. — Méthodes pondérales, 373 : première méthode, 373 ; deuxième méthode, 374. — Marche systématique de l'analyse des produits d'usines les plus importants, scories d'étain, 375. — Alliages d'étain et de fer, d'étain et de cuivre, d'étain, de plomb, de cuivre et de zinc, d'étain, de plomb et de bismuth, 376.

13. Antimoine, 377.

Essais par voie sèche, 377. — Dosage de l'antimoine par la méthode pondérale, 377. — Dosage volumétrique de l'antimoine, 378. — Marche systématique de l'analyse des minerais les plus importants, 379 : Antimoine sulfuré, minéraux antimonières, 379. — Antimoine, 379. — Marche systématique des alliages d'antimoine les plus importants, 379 : antimoine et plomb, antimoine et étain, 379 ; antimoine et arsenic, étain, antimoine et arsenic, 380.

14. Arsenic, 381.

Dosage pondéral de l'arsenic dans les minerais, 381. — Méthodes volumétriques, 382. — Arsenic et combinaisons arsénicales, 382.

15. Uranium, 383.

Généralités, 383. — Dosage de l'oxyde salin d'uranium par la méthode pondérale, 383. — Dosage volumétrique de l'uranium avec le caméléon, 383. — Essai technique pour jaune d'uranium, 384. — Recherche de l'uranium dans les liquides filtrés provenant de la préparation du jaune d'uranium, 385.

16. Méthodes d'essais usitées dans quelques usines métallurgiques, 385.

1. *Clausthal* : Schlichs de galène argentifère et pyrite cuivreuse sans argent, minerais d'argent et de plomb, 385 ; — Minerais étrangers et matières fondues, 385 ; — Plomb d'œuvre et grenailles de cuivre argentifère, 385 ; — Argent raffiné et or, 385 : dosage de l'or et de l'argent, du cuivre, du plomb, 385. — 2. *Oker* : Dosage du cuivre, 386, par électrolyse, par la méthode suédoise, par la méthode colorimétrique de Heine, 386, à l'état de sulfure, 387 ; — Dosage du plomb, 387 ; — Dosage de l'argent, de l'or, du fer, du zinc, du soufre, marche systématique pour le dosage simultané du plomb, du cuivre, du fer et du zinc dans les minerais du Rammelsberg, 387. — *Freiberg en Saxe* : Prise des échantillons moyens pour les essais commerciaux, 388, pour les essais de contrôle de la fabrication, 389 ; — Méthodes d'essai : Voie sèche, essais d'argent, d'or, de plomb, de cuivre, de cobalt et de nickel, 389 ; — Voie humide : Essais de zinc, de cuivre, de plomb, d'arsenic, de soufre, 390 ; Essai des produits commerciaux, 390.

CHAPITRE VIII**ACIDES ORGANIQUES, SELS ALCALINS ET CHLORURE DE CHAUX**

(MATIÈRES PREMIÈRES)

ET PRODUITS DE LA FABRICATION DE LA SOUDE, DU SALPÊTRE, DE LA POTASSE, ETC.)

(PAGES 391 A 497)

1. Acide sulfurique ordinaire ou anglais, 391.

Généralités, 391 : — Soufre, pyrite et autres matières sulfureuses, 391. — Azotate de sodium, acide azotique, 392. — Fours à soufre et fours à pyrites, gaz des fours à soufre et des fours à pyrites, 392. — Tour de Glover, chambres de plomb, 392. — Tour de Gay-Lussac, gaz à l'entrée et à la sortie de la tour de Gay-Lussac, 394. — Acide du commerce, 395. — Cendres de pyrite, 395. — Soufre, teneur en eau, détermination de la cendre, 395. — Pyrites et autres matières sulfurées, détermination de l'humidité, du soufre, 395 ; pratique des analyses : procédés de Frésenius, de Wildenstein, 397, de Lunge, 398. — Salpêtre, 399. — Acide azotique, 400. — Fours à soufre et fours à pyrites : teneur des gaz de grillage en acide sulfureux, 400 ; teneur

des gaz de grillage en oxygène, 403; dosage à l'aide du pyrogallate de potassium, 404; à l'aide du phosphore, 405. — Tour de Glover : acide dénitré, 406. — Chambres de plomb, 406 : — Teneur de l'acide de la cuvette et des gouttes en produits nitreux, 406; gaz à la sortie des chambres (à l'entrée du Gay-Lussac), vitesse des gaz traversant les chambres, 406. — Tour de Gay-Lussac, 408 : — Teneur en acide sulfureux des gaz à l'entrée du Gay-Lussac, 408; teneur en composés oxygénés de l'azote des gaz à l'entrée du Gay-Lussac, 408 : acide azoteux, acide hypoazotique, protoxyde d'azote, bioxyde d'azote, 408; totalité des acides de l'azote, 409. — Acide sulfurique nitreux, 409 : Dosage de l'acide azoteux seul, 409; des acides azoteux et azotique réunis, 410; de l'acide azoteux à côté de l'acide azotique; — Pratique des analyses, nitromètre de Lunge (détermination de la totalité des acides de l'azote), 411; méthode à l'ammoniaque de Mactear (détermination de la teneur totale en acides de l'azote), 413; méthode par le caméléon (détermination de la teneur en acide azoteux), 414; détermination simultanée de la teneur en acide azotique et en acide azoteux ou de la teneur totale en acides de l'azote, 414. — Gaz à la sortie du Gay-Lussac, 415. — Acide sulfurique, 415 : — Essai qualitatif, 415. — Détermination quantitative, 416 : Teneur en acide sulfurique, 416; aréomètre de Baumé, 416; table de Kolb, 418; densimètre de Fleischer, 422; — Dosage volumétrique de l'acide sulfurique, 422; — Dosage des substances qui peuvent altérer la pureté de l'acide sulfurique, 423. — Cendres de pyrites et autres produits de grillage, 423.

2. Acide sulfurique fumant (*huile de vitriol*), 424.

Table pour la teneur en acide anhydre, 425.

3. Acide azotique, 426.

Table de Kolb, 427; table de Gœbel, 428.

4. Industrie du sel, 429.

Eaux salées, 429. — Analyse du sel marin, 430.

5. Industrie de Stassfurt, 431.

Généralités, 431. — Eau, 431. — Chlorure de potassium, 431 : Préparation du chlorure de platine, 432; pratique de l'analyse, 434. — Acide sulfurique, 433. — Fabrication du brome, 436.

6. Fabrication du salpêtre avec l'azotate de sodium, 437.

Azotate de sodium, 437 : — teneur en azotate de sodium, en chlorure de sodium, en eau, 437. — Chlorure de potassium, 437. — Salpêtre, 437 : — Essais empiriques du salpêtre : méthodes suédoise, française, autrichienne, 438; Essai chimique du salpêtre, 438 : teneur en chlore, 438, en sels de magnésium, en azotate de sodium, 439. — Déterminations aréométriques, 439. — Dosage de l'azotate de sodium dans le sel marin, 440.

7. Composés ammoniacaux extraits des eaux du gaz, 441.

Eau du gaz, 441 : — dosage de l'ammoniaque, de tous les sels ammoniacaux, y compris ceux qui n'ont pas de réaction alcaline, 441. — Ammoniaque caustique, 441. — Sulfate d'ammonium, 442. — Sel ammoniac, 442. — Carbonate d'ammonium, 442.

8. Sulfate de sodium, 442.

Essai du sulfate de sodium destiné à la fabrication de la soude, 443; essai du sulfate pour la vente, 443.

9. Acide chlorhydrique, 444.

Essai de la concentration de l'acide, 445. — Contrôle de la condensation : prise de l'échantillon du gaz, 445; absorption, 446. — Teneur en acide chlorhydrique, 448. — Impuretés, 448.

10. Soude, 449.

Sulfate, 449. — Carbonate de calcium, 450. — Charbon, 450. — Soude brute, 450; analyse : sulfure alcalin soluble, 451, sulfate de sodium, 452. — Lessive de soude brute, 453 : — alcali, total, chlorure et sulfate de sodium, 453; hydroxyde de sodium, cyanure de sodium, sulfocyanure de sodium, 455. — Marcs ou charrées de soude, 456 : — Carbonates et hydroxydes alcalins, détermination de l'alcali insoluble, 456. — Eaux-mères, 457 : — Sulfure, hydroxyde, hyposulfite de sodium, sulfure de fer, carbonate, sulfate et chlorure de sodium, 457. — Différentes variétés de soude, 457; désignation de la valeur, 459. — Sel de soude (soude calcinée), 460 : — Analyse,

prise de l'échantillon, 462; dissolution, 462; alcalinité, hydroxyde de sodium, 463; autres impuretés, 464. — Soude raffinée (prima soda), 464. — Cristaux de soude, 464. — Bicarbonate de sodium, 464. — Soude caustique blanche, 465. — Soude caustique jaune, 465. — Antichlore (hyposulfite de sodium), 465. — Soude à l'ammoniaque, 465.

11. Régénération du soufre des marcs de soude, 467.

Généralités, 467. — Pratique des essais, 467; calcul : quantité de soufre totale dans la lessive, quantité de soufre précipitable dans la lessive, 469. — Lessive suroxydée, 470; lessive insuffisamment oxydée, 471.

12. Potasse, 472.

Généralités, 472. — Charbon de vinasse, prise de l'échantillon, 472; humidité, résidu insoluble, détermination alcalimétrique, chlorure de potassium, sulfate de potassium, 473, potassium total, carbonate dipotassique et carbonate disodique, 474; exemple d'après Mohr, 474. — Cendres de bois, 475; cendres lessivées ou charrées, 477. — Potasse, 477; détermination de la valeur, 478. — Détermination de la soude dans la potasse, 479. — Titrage des soudes et des potasses, alcalimétrie, 482.

13. Chlorure de chaux, 484.

Généralités, 484. — Peroxyde de manganèse, 485 : Pratique des analyses, détermination de l'humidité, de l'oxygène disponible, 486, de la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour la décomposition du manganèse, 487; dosage de l'acide carbonique, 489. — Procédé de Deacon, 489; teneur du gaz en acide carbonique, 490. — Procédé Weldon pour la régénération du manganèse, 491 : — Réactifs, 491; teneur en peroxyde de manganèse, teneur en base, 492; calcul de la base, teneur de la base en manganèse total, 495. — Chlorure de chaux, 494 : Pratique des analyses (chlorométrie), 495 : méthode de Gay-Lussac, 495; méthode de Penot, 496.

CHAPITRE IX

ENGRAIS COMMERCIAUX

(PAGES 498 A 551)

1. Généralités, 498.

Préparation d'un échantillon moyen pour l'analyse, 498. — Préparation des solutions et des liqueurs titrées les plus employées, 499 : — Solution concentrée de molybdène (pour les précipitations), 499; solution étendue de molybdène (pour les lavages), mixture de magnésie, solution d'acétate de sodium, solution titrée de phosphate de calcium, solution titrée d'urane, solution concentrée de citrate d'ammonium, solution étendue de citrate d'ammonium (pour les lavages), 500; solution titrée de carbonate de sodium (pour la fixation du titre de l'acide sulfurique), acide sulfurique titré (demi-normale), 501; solution titrée de soude (1/4 normale), lessive de soude bromée, solution de platine, 502. — Méthodes analytiques, 502 : — Dosage de l'acide phosphorique, par le molybdate d'ammonium, 502, par l'acétate d'urane, 504; — Dosage de l'azote, d'après Dumas, 506, d'après Warrentrapp. — Will-Péligot, 508; méthode azotométrique, 511; tables de Dietrich, 514. — Dosage de l'ammoniaque par distillation, 517. — Dosage de la potasse, 518. — Régénération du molybdate d'ammonium et du chlorure de platine des résidus, 519.

2. Analyse des engrais phosphatés, 520.

Phosphates des os : acide phosphorique, 520, humidité, azote, acide carbonique, chaux libre, sable, argile, etc., 521. — Phospho-guano : acide phosphorique, azote, acide carbonique, humidité, sable, argile, etc., 521. — Phosphates minéraux : acide phosphorique, acide carbonique, humidité, 522; fer et aluminium, 525. — Superphosphates : acide phosphorique soluble dans l'eau, 523; acide phosphorique total, acide phosphorique non désagrégé, 524.

5. Analyse des engrais azotés, 524.

Salpêtre du Chili : azote, 524. — Salpêtre de potassium : azote, potassium, 524. — Sulfate

d'ammonium : azote, essai qualitatif pour sulfocyanure d'ammonium, 525. — Sang desséché et poudre de cuir, azote, acide phosphorique, 525.

4. Engrais azotés et phosphatés, 525.

Guano du Pérou brut : azote, acide phosphorique, 525 ; humidité, cendre, 526. — Guano du Pérou désagrégé : azote, 526 ; acide phosphorique soluble, acide phosphorique total, 527. — Poudre d'os : acide phosphorique, azote, humidité, degré de finesse, 527. — Poudre d'os désagrégée : acide phosphorique soluble, acide phosphorique total, azote, 527. — Poudre de corne, engrais de poissons, chair musculaire desséchée : azote, acide phosphorique, 528.

5. Analyse des sels potassiques, 528.

Potasse, 528 ; chlore, eau, résidu insoluble, 529.

6. Analyse des engrais mixtes, 529.

Acide phosphorique soluble et acide phosphorique total, potasse 529 ; azote, 530.

7. Analyse de la poudrette, 530.

Azote, acide phosphorique et cendre, potasse, 530.

Facteurs par lesquels il faut multiplier la substance trouvée pour avoir la substance cherchée, 531.

CHAPITRE X

MATIÈRES EXPLOSIVES ET ALLUMETTES

(PAGES 532 A 567)

1. Poudre à tirer, 552.

Salpêtre : teneur en eau, chlore, 552 ; azotate de sodium, analyse complète du salpêtre raffiné, 558. — Soufre : arsenic, fer, 553. — Charbon de bois, 553 : carbone et hydrogène, autres éléments, température d'inflammation, 554. — Essai analytique de la poudre, 555 : — Humidité, salpêtre, 555 ; soufre, charbon, 556. — Essai physique de la poudre, 557 : — Division et mélange des éléments, 557 ; densité : absolue, 557, relative, 558, cubique ou gravimétrique, 541. — Produits de l'explosion, 542 : — Quantité et composition, 542 ; résidu de la poudre, 542 ; gaz de la poudre, 543 ; expériences de Noble et Abel, 544 : analyse du résidu, 545, des gaz, 547. — Détermination de la force de la poudre à tirer et des substances explosibles en général, 547. — Expériences calorimétriques, 548 ; épreuves de la poudre, 549 : détermination directe de la hauteur de soulèvement, 549 ; éprouvette de Wagner, 550 ; épreuve hydrostatique d'après Melsens, 551 ; éprouvette d'Uchatius, 551 ; détermination de la force brisante, 554 ; mesure de l'effet, épreuves chronoscopiques, 555.

2. Succédanés de la poudre à tirer, 557.

Généralités, 557. — Analyse qualitative, 558. — Analyse quantitative, 559.

3. Compositions d'artifices, 561.

4. Nitroglycérine, 560.

Acide azotique, acide sulfurique, glycérine, 560. — Nitroglycérine, dosage de l'azote à l'état de gaz d'après Dumas, méthode de Hempel, de Beckerhinn, de Schlösing, 561.

5. Dynamite et préparations analogues, 562.

Généralités, analyse, 562.

6. Coton-poudre, 565.

Généralités, analyse, 565.

7. Acide picrique, 563.

Généralités, analyse, 563.

8. Fulminate de mercure, 564.

9. Allumettes, 564.

Généralités, 564. — Analyse qualitative, 565. — Analyse quantitative, 566.

CHAPITRE XI

CHAUX, CEMENTS (ET PLATRE)

(PAGES 568 A 584)

Généralités, 568. — Pierre calcaire pour les constructions : épreuve de la solidité, de la résistance aux agents atmosphériques, 568. — Pierre calcaire pour la fabrication de la chaux caustique : Eau, acide carbonique (appareil de Scheibler-Finkener), 569 ; argile, 572 : acide silicique, aluminium et oxyde de fer, manganèse, 573 ; chaux, magnésie, alcalis, soufre, 574 ; acide phosphorique, sable, 575. — Chaux, 576 : Chaux hydraulique ordinaire, degré d'hydraulicité, aiguille de Vicat, 577 ; chaux fortement hydrauliques (ciments romains), 578. — Ciment de Portland, 578 : alcalis, acide sulfurique et soufre total, 578 ; analyse complète des ciments (et des chaux hydrauliques) d'après Rivot, 578. — Propriétés physiques des ciments, 580. — Pouzzolanes : essai, 583, analyse chimique, 584. — Plâtre, cuisson, 584.

CHAPITRE XII

MATIÈRES GRASSES

(GRAISSES ET HUILES, STÉARINE, GLYCÉRINE, SAVONS, MATIÈRES GRASSES LUBRIFIANTES)

(PAGES 585 A 631)

1. Extraction et épuration des graisses et des huiles, 585.

Produits animaux et végétaux contenant des graisses, 585. — Teneur en matière grasse : élaïomètre de Berjot, 585, de Salleron, 587, oléomètre de Vohl, 588. — Méthodes d'essai des graisses et des huiles, 589. — Méthodes organoleptiques, essai par l'odorat, 590 ; méthodes physiques, poids spécifique, 590 (oléomètre de Lefebvre, 590 ; densimètre de Massie, aréomètre thermique de Pinchon, 591) ; point de fusion, 591 ; conductibilité électrique, 593 ; — méthodes chimiques, 593 : — Distinction des huiles siccatives d'avec les huiles non siccatives, 593 : observation de l'élévation de température qui se produit lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique concentré sur les huiles grasses, 593 ; autres réactions chimiques, 593. — Falsifications des matières grasses, 596 : — Huile de colza, 597 (oléomètre de Laurot, 598) ; huile d'olive, 598 (oléomètre de Lefebvre, 599 ; élaïomètre de Gobley, 600) ; huile de lin, huile de poisson, 600 ; cire d'abeilles, 601.

2. Stéarine, 602.

Suif, essai : procédé de Dalican et Jean, 602 ; procédé de J. David, 603 ; humidité, impuretés, 604. — Contrôle de la fabrication, 605. — Stéarine, essai, 605. — Acide oléique, 606. — Glycérine, 606.

3. Glycérine, 606.

Généralités, 606. — Essai, détermination de la teneur en glycérine pure, table de Lenz, 607.

4. Savons, 608.

Matières grasses, acide oléique, résine et alcalis, 608. — Savons : défermentation de la teneur en eau, 608, en acide gras, 609, en matière grasse (non saponifiée), 610, de l'alcali, 611, des matières étrangères, de la teneur en résine, 612. — Essai des savons par la méthode volumétrique de Pons : teneur en savon réel, 613. — Dosage rapide des acides gras et de l'alcali du savon, d'après Pinchon, 614.

5. Matières grasses lubrifiantes, 615.

Généralités, 615. — Essai préliminaire, 615. — Essai relatif à la diminution du frottement, 616 : — appareil de Mac Naught, 616, du chemin de fer de l'Est français, 617, de Bailey, 618 ; dynamomètre de Crossley, 618 ; balance de frottement de Waltjen, 618 ; appareil d'Ingram et Stappfer, 618, de Thurston-Henderson, 621, des chemins de fer de Paris-Lyon-Méditerranée, 625, de Déprez et Napoli, 626. — Essai relatif à la persistance de l'action lubrifiante, 627. — Essai relatif à la neutralité, 628. — Essai de la consistance, 630.

CHAPITRE XIII

AMIDON ET FÉCULE, DEXTRINE, SUCRES

(PAGES 632 A 806)

1. Amidon et fécule, 632.

Généralités, 632. — Pommes de terre, 632 : — Table pour la détermination de l'amidon, etc., 633 ; méthode pour la détermination du poids spécifique : méthode indirecte, méthodes directes, 634 : de Stohmann, 634 ; appareil de Schwarze, 635 ; balances hydrostatiques, 636. — Dosage de la fécule par la méthode chimique, 638. — Céréales, essai, 640. — Matières premières accessoires : eau, 641. — Amidon et fécule, 641 : teneur en eau, 642 ; méthode de Scheibler, 642, de Bloch (féculomètre), 643. — Falsifications de l'amidon et de la fécule, 644. — Résidus, 645.

2. Dextrine, 645.

Fécule de pommes de terre, pommes de terre, 646. — Dextrine, 646 ; dosage de la dextrine, recherche du glucose, détermination des éléments solubles et insolubles, 647. — Teneur en eau de la dextrine commerciale, 648.

3. Glucose (sucre de fécule, sucre de raisin), 648.

Généralités, 648. — Fécule de pommes de terre, 649. — Matières premières accessoires, 649. — Glucose, 650 : — Essai qualitatif, 650 ; Dosage, procédé d'Anthon, 651 ; méthode par fermentation, 652, par la méthode de Fehling, 654 ; préparation de la solution de Fehling, 655 ; préparation du glucose pur, 655 ; fixation du titre, 657 ; liqueur de Viollette, 657 ; pratique de l'analyse, 658 : méthode volumétrique, 658 ; titrage commercial des glucoses à l'aide de la liqueur de Viollette, 659 ; méthode pondérale, 661 ; table d'Allihn, 665 ; modifications de la liqueur de Fehling, 666.

4. Sucre de betteraves, 668.

Généralités : Betteraves, 668 ; matières premières accessoires, extraction du jus, défécation et saturation, filtration et évaporation, 669 ; revivification du noir animal, cuite du sirop et travail de la masse d'empli, travail de la mélasse (osmose, élution), premiers produits et produits secondaires, 670.

Méthodes saccharimétriques : Méthode par le poids spécifique, 671 : picnomètre ou flacon à densité, 671 ; balance de Mohr-Westphal, 672 ; aréomètre de Baumé, 673 ; correspondance des densités avec les degrés Baumé, 674 ; saccharomètre de Balling-Brix, 674 ; comparaison des degrés Baumé avec les degrés saccharométriques, 675 ; saccharomètre de Vivien, 676 ; densimètre, 676 ; comparaison des densités avec les degrés Baumé et les richesses centésimales en sucre, 677 ; comparaison des degrés Baumé avec les densités et les teneurs centésimales en sucre, 679 ; table pour les corrections relatives à la température, 680 ; aréo-densimètre thermo-correcteur de Pellet, 680. — Méthodes polarimétriques, 681 : Saccharimètre de Soleil-Duboscq, 682 ; saccharimètre à pénombre, 687 ; lampe à gaz salé de Laurent, 688 ; saccharimètre à pénombre de Cornu-Duboscq, 689 ; saccharimètre à pénombre de Laurent, 691 ; saccharimètre Laurent à lumière blanche ordinaire, 695. — Comparaison des indications des différents polarimètres, 696. — Préparation des solutions sucrées pour l'examen au polarimètre, 697. — Dosage du sucre par inversion, 700.

(Matières premières.) Betteraves, 702 : — Détermination de l'eau, de la quantité du jus et de la teneur en marc, 702 ; eau et substance sèche, jus et marc, 702 ; extraction du jus, sonde-râpe de Possoz, 705 ; foret-râpe de Champonnois, râpe conique de Pellet et Lomont, râpe-presse de Viollette, 704 ; presse stérhydraulique de Thomasset, presse de Jani-Edderitz, 704 ; quotient de pureté et rapport saccharimétrique, valeur proportionnelle, 706. — Dosage du sucre dans les betteraves sans extraction du jus : Procédé de Scheibler, 707, de Stammer, 710, par inversion, 711. — Essai des cannes à sucre, 715. — Pierre à chaux, 715 : — Dosage du carbonate de calcium, par précipitation avec l'oxalate d'ammonium, par détermination du poids de l'acide carbonique, 716, par détermination du volume de l'acide carbonique, 717 ; dosage de l'acide silicique et des silicates alumineux, du fer et de l'aluminium, du magnésium, de l'acide sulfurique, 719, des alcalis, détermination de la teneur en eau, 720. — Chaux caustique : dosage de l'oxyde de calcium, 720, des

autres substances, 721. — Noir animal, 721; dosage du carbone et du sable siliceux, du sulfate de calcium, 722, du carbonate de calcium, 723 (calcimètre de Scheibler, 723, de Salleron, 725, appareil de Mohr, 727); détermination de la teneur en eau, dosage de l'acide phosphorique, des matières organiques, détermination du poids spécifique, 731. — Acide chlorhydrique, 731. — Acide sulfurique, 732. — Soude caustique et carbonate de sodium, 732.

(*Fabrication.*) Extraction du jus, 732: — Prise de l'échantillon et préparation préliminaire, 732. — Teneur absolue en sucre, détermination de la qualité du jus, 733: — Détermination du sucre, en poids du jus, 734; détermination du sucre en volume du jus, 704; table pour les déterminations de la richesse en sucre du jus au moyen des saccharimètres de Soleil-Duboscq, de Cornu-Duboscq et de Laurent, 735; tables pour la conversion de la teneur saccharine centésimale en volume en la teneur centésimale en poids, 737. — Méthode de Sickel, 742; méthode d'Eisfelet et Föllénus, 742. Dosage du sucre par inversion, 743. — Non-sucre, 744; non-sucre inorganique, méthode de Scheibler, 745; cendres carbonatées, cendres sulfatées, 745; non-sucre organique, 746. — Essai du jus de canne à sucre ou vesou, 746. — Résidus de l'extraction du jus, 746: Teneur en sucre, résidus de la diffusion, 747; eaux de déchet de la diffusion, 747; résidus de l'extraction du jus par les presses, 749. — Essai des bagasses, 750. — Défécation et saturation; Lait de chaux, titrage, 750; pèse-lait de chaux, 751. — Gaz de saturation, hydrogène sulfuré et acide sulfureux, 751; acide carbonique, 752 (appareil de Stammer, 753, de Possoz, 754, de Scheibler, 755, d'Orsat-Salleron, 758). — Ecumes de défécation et de carbonatation, 759; dosage de l'eau, du sucre, 760, de l'azote, 761. — Jus déféqués, 761; détermination de la substance sèche, dosage du sucre, 761; détermination de l'alcalinité, 762. — Filtration et évaporation, 765. — Détermination de l'effet de la purification, de l'alcalinité, de la couleur des jus et des sirops, 765 (colorimètre de Stammer, 765, de Duboscq, 768, de Laurent, 769). — Eaux de dégraissage des filtres, 771. — Le noir animal et sa revivification, 772; hydroxyde et carbonate de calcium, 772 (table de Scheibler pour le calcul de l'acide chlorhydrique, 775), sulfate de calcium, substances organiques, pouvoir décolorant, 774 (colorimètre de Salleron, 775), pouvoir absorbant pour la chaux, 776; déchets du noir animal, 776. — Masse d'empli, sirops d'égout et mélasse, 776; — masse d'empli; dosage de l'eau, 776 (appareil de Laugier, 777), du sucre, 778; teneur en non-sucre, en cendre, 779; alcalinité, sucre interverti, quotient de pureté, détermination de la couleur, 781. — Sirop d'égout, 781. — Mélasse, 781: Dosage de l'eau, 781, du sucre, du sucre interverti, de la cendre, détermination du poids spécifique, 782; degré d'épuisement d'une mélasse, 784. — Extraction du sucre des mélasses, 784; osmose; détermination des quotients de pureté, dosage de l'eau, eaux d'exosmose, 784; élution, 784; chaux caustique, mélassate et sucrate de chaux, teneur en eau, dosage des autres éléments du sucrate de chaux, 785; lessives finales, 787; autres méthodes de traitement des mélasses, 787.

(*Produit.*) Sucre brut, 787; dosage du sucre cristallisable, du sucre incristallisable, 788, de l'eau, de la cendre, du non-sucre organique, 790; calcul du rendement présumé au raffinage, 791. — Méthodes de Riche et Bardy, 791. — Méthode des quatre cinquièmes, de Payen, de Scheibler, 794, de Dumas, de Péligot, 795. — Dosage de sucre cristallisable par la méthode de Fehling, 795.

Analyse du non-sucre organique, 794; — Acides organiques ou combinaisons qui jouent le rôle d'un acide: Détermination qualitative des acides organiques, 794; dosage en bloc approximatif des acides organiques, 798; détermination du poids total des acides organiques et de celui des sels organiques et inorganiques à bases minérales d'après E. Laugier, 799; détermination quantitative séparée des acides organiques volatils, 799; dosage des acides oxalique, citrique et malique, 800. — Substances organiques azotées, acide azotique et ammoniacque, dosage de l'azote total, de l'acide azotique, 801, de l'ammoniacque, 802; dosage séparé de quelques substances organiques azotées: albumine, légumine, albumine et légumine, leucine et tyrosine, asparagine, 803; bêtaïne, triméthylamine, 804. — Substances organiques non azotées, cellulose, pectine et parapectine, 804; pectose, matières gommeuses, mannite, sucre interverti, 805. — Saccharimètre simplifié pour râpées, 806.

CHAPITRE XIV

BIÈRE

(PAGES 807 A 854)

Généralités, 807. — Eau, 808. — Houblon, 808; détermination de la teneur en extrait, 810; essai relatif au soufrage, 810. — Orge, 811; pesanteur de l'orge, 811; teneur en eau, pouvoir germinatif, 812; éléments azotés, teneur en amidon, 813; cendre, matière grasse, 814; extrait alcoolique, 815. — Poix, 815. — Malt et moût, 815. — Teneur en eau, 815; rendement en extrait, 816; appareil de Reischauer, 817; dosage de la maltose, 819; dosage de la dextrine, 821; dosage des éléments azotés, 822. — Détermination de la teneur en acide du moût, 825. — Détermination du degré d'acidité du malt, 825. — Détermination de la viscosité, 825. — Détermination du degré de coloration, 824. — Détermination de la cendre, 825. — Bière, 825. — Acide carbonique, 826 (appareil de Schwackhofer, 827). — Extrait, 829. — Dosage de l'alcool, 829; ébullioscope de Malligand et Vidal, 831. — Teneur en extrait du moût avant fermentation, 852. — Degré de fermentation, 852. — Viscosité et coloration, 835. — Propriétés et éléments divers, 835. — Recherche et dosage du sucre de fécule, du sucre de canne et de la glycérine dans la bière, 835. — Proportions des éléments normaux de la bière, 835. — Antiseptiques, 836. — Matières colorantes, 838. — Alcaloides et principes amers étrangers, 838; méthode de Dragendorff et Kubicky, 838. — Produits secondaires et déchets, 842; drèche, 842; levure, 854. — Table de Schultze donnant la teneur en extrait du moût et de la bière correspondant aux poids spécifiques, 845.

CHAPITRE XV

VIN

(PAGES 852 A 913)

Moût de raisin, 852. — Dosage du sucre par la méthode aréométrique, 852 (aréomètre de Baumé, gluco-œnomètre de Cadet de Vaux, 852; glucomètre de Guyot, mustimètre, 855), par la méthode chimique, 855. — Détermination de l'acidité totale du moût de raisin, 857. — Détermination de l'extrait sec. — (Fabrication.) Décuvage, 858. — Vin, 860. — Densité, 860. — Dosage de l'alcool, 860 (alambic de Salleron, 860; ébulliomètre de Salleron, 864; pipette-compte-gouttes de Salleron et Duclaux, 866; liquomètre, 868). — Détermination de l'extrait sec, 869 (procédé de E. Houdart, 870, du laboratoire municipal, 870, de A. Gautier et Magnier de la Source, 870, œnobarométrique, 871). — Dosage de la glycérine et de l'acide succinique, 875. — Dosage du sucre, 877. — Détermination de l'acidité totale, 878. — Dosage du bitartrate de potassium et de l'acide tartrique libre, 879. — Dosage de l'acide malique, 880. — Dosage des matières astringentes, 881: méthode de Grassi, de Carpena-Barbieri, de A. Girard, 882; de A. Gautier, de F. Jean, 885; de J. Salleron, 884. — Dosage de l'acide sulfurique, 887; méthode de Marty, 888; de E. Houdart, 888; de J. Salleron, 889. — Dosage des acides volatils, 890. — Dosage de l'acide carbonique, 891. — Dosage de l'acide sulfureux, 891. — Dosage des cendres, 892. — Détermination du pouvoir colorant et de la nuance des vins, vino-colorimètre de J. Salleron, 892. — Vins mousseux, 896. — Raisins, dosage du sucre, 896. — (Fabrication.) Tanninage et collage, tirage ou mise en bouteilles, 897 (dosage de l'alcool, 897; dosage du sucre, méthode de François, 897; méthode de Robinet, 898; œnomètre, 900); fermentation, aphromètre de Maumené, 900. — Falsifications et altérations des vins, généralités, 901. — Mouillage, 902. — Coloration artificielle, méthode de A. Gautier, 902; recherche spéciale de la fuchsine et de quelques autres dérivés de la houille, 905; procédé Roméi, 905; procédé de Faltères modifié par Jacquemin et Ritter, 906. — Vinage, 907. — Sucrage, 908. — Coupage avec du vin de raisin sec, 909. — Salicylage, 909. — Recherche de l'arsenic et des métaux toxiques, 911. — Recherche de l'acide sulfurique et de l'acide tartrique libres, 911. — Recherche de la litharge, de l'alun et des carbonates alcalins et terreux, 911. — Résidus de la fabrication du vin, 912. — Tartre brut, essai, 912.

CHAPITRE XVI

ALCOOL (ET LEVURE PRESSÉE)

(PAGES 914 A 959)

Généralités, 914. — (Matières premières.) Substances alcooligènes : betteraves, mélasse (teneur en sucre, fermentation difficile, 914), pommes de terre, 915 (procédé de Maerker, 915; dosage de la fécule d'après le poids spécifique, 916; balances d'Hurtzig et de Reimann, 917); grains (méthode de Balling, inversion, 918); malt, 919. — Substances produisant le ferment, 919; éléments azotés, détermination des éléments azotés solubles, 919. — (Fabrication.) Substances alcooligènes, 920. — Dans le moût non fermenté (sucré) : drêche, essai mécanique, essai chimique, 920; portion soluble du moût, détermination aréométrique de la teneur en amidon dissous ou en sucre, dosage chimique de l'amidon dissous, 920; exemple du résultat de l'essai d'un moût, volume de la drêche 922; désagrégation de l'amidon, 923. — Substances alcooligènes dans le moût fermenté, 923. — Produits de la décomposition des substances alcooligènes, 924; dosage de l'alcool dans les liquides fermentés, 924; détermination des acides, 925 (acidité totale, 925, dosage séparé des acides acétique et lactique, 926; désignation du degré d'acidité, 926); recherche de la diastase, 926. — Quotient d'impureté, 927. — Essai des substances formant la levure, 927. — Dosage de l'azote dans les drèches, 927; dosage de l'azote dissous dans le moût, 928; bilan de l'azote d'un moût de levure pressée, 928; détermination de la teneur d'un moût en corps azotés diffusibles, 928; corps azotés solubles des pommes de terre et du malt, 928. — Essai microscopique des moûts, 928; propriétés morphologiques des cellules de levure, 929; méthode numérique, 929. — (Produit.) Alcool, 930. — Détermination de la force ou richesse en alcool absolu, 930; alcoomètre centésimal de Gay-Lussac, 931; correspondance des degrés alcoométriques et des densités, 933; aréomètre de Cartier, 937; correspondance des degrés Gay-Lussac et des degrés Cartier, 934; pèse-alcool de Lejeune, 934; table pour la transformation des degrés volumétriques en degrés pondéraux, 935; alcoomètre de Tralles, 935; alcoomètre de Sikes, 936. — Désignations commerciales des alcools, 936. — Essai de la pureté de l'alcool, 936; diaphanomètre de Savalle, 937. — Vinasses, détermination de la teneur en alcool, alambic de Savalle, 937. — Levure pressée, examen microscopique, 936.

CHAPITRE XVII

VINAIGRE, ACIDE ACÉTIQUE, ACÉTATES, ESPRIT DE BOIS
OU ALCOOL MÉTHYLIQUE

(PAGES 940 A 965)

1. Généralités, 940.

2. Vinaigre d'alcool, 941.

Alcool, vin, bière, jus de fruits fermentés, 941. — Eau, teneur en fer, en chlorure de sodium, dureté, 941. — Détermination de la teneur en acétique des liquides en voie d'acétification, 941, de la teneur en alcool à l'aide de l'ébulliomètre de Salleron, 942. — Rendement, 942. — Vinaigre, 942; — Vinaigre de table, de vin, 942, de bière, de fruits, d'alcool, de betteraves, 943. — Détermination de la teneur en acide acétique, 943; Méthode aréométrique, 943; table d'Oudemans, 944; pèse-vinaigre ou acélimètre, 944; méthode acidimétrique, 945; préparation des solutions normales pour l'essai acidimétrique, 946; acélimètre de Otto, 947; de Réveil et Salleron, 948. — Recherche et dosage du bitartrate de potassium dans le vinaigre, 949. — Distinction des différentes sortes de vinaigres, 949. — Falsifications du vinaigre, 950; — Acides minéraux libres (essai qualitatif), 950 (essai quantitatif, 952), acides organiques, substances âcres, métaux, 952.

3. Vinaigre de bois et acide acétique, 953.

Généralités, 953. — Vinaigre de bois ou acide pyroligneux, 953; méthode de Frésenius, 953. — Acide acétique, 953; impuretés, 955; teneur en acide acétique, 957. — Acide acétique cristallisable, 957; méthode de Rüdorff, 957; méthode de Bary, 958.

4. Esprit de bois ou alcool méthylique, 958.

Généralités, 958. — Détermination de la teneur en alcool méthylique, 958 : méthode de Krell, 958, de Kramer et Grootzky, 959, de Bardy et Bordet, 960. — Essai de l'alcool méthylique destiné à la dénaturation de l'alcool éthylique, 965. — Essai des alcools dénaturés, 964. — Recherche des substances étrangères renfermées dans l'alcool méthylique, 964.

CHAPITRE XVIII**CUIR ET COLLE**

(PAGES 966 A 999)

1. Cuir, 966.

(Matières premières.) Peaux, 966. — Matières tannantes, 966; — Dosage du tannin; Tannomètre, 967; Méthode pondérale de Davy, 967; Procédé de Fleck et Wolf, de Pribram, de Persoz, 968; méthode colorimétrique de Wildenstein, 969; Méthode de Fehling, 970, de Gerland, de Pèdroni, 971, de K. Hammer, 972, de Mittenzwei et Terreil, 973; de Grassi, 976, de R. Wagner, 976, de Löwenthal modifiée par Neubauer, 978, de G. Pouchet, 980, de F. Jean, 980. — Essai de l'écorce de chêne, 982. — Comparaison des résultats fournis par les différentes méthodes de dosage du tannin, 985. — Eau, 986. — Chaux, 987. — Matières employées par le graissage, 987; — Suif, 987, paraffine, 987; dégras, 987; huile de poisson, 988; glycérine, 988. — (Produit.) Cuir, 988. — Procédés de Marquis, 989; Dosage de la matière grasse et de la résine, 989, de la chaux, 989, des principes tannants, 989; Méthode de Heizerling, 988; Dosage de l'eau, 989, de la cendre, 989, des matières grasses, 990, de l'azote, 991, de la matière tannante, 991. — Recherche des substances employées pour charger le cuir, 992. — Essai du cuir par les méthodes physiques; changement de volume et résistance au contact de l'eau, 992; essai de la solidité, 994.

2. Colle, 995.

Généralités, 995. — (Matière première.) Matières premières de la fabrication de la colle de peau, 995; détermination des impuretés et de la teneur en eau, 995. — Os, 996. — (Fabrication.) Colle de peau, 996. — Colle d'os, 996; Procédé par les acides, 996; Procédé à la vapeur, 997. — (Produit.) Colle en tablettes, 997; Détermination de la teneur en eau, 997; essai chimique, 997; essai mécanique, 997. — Recherche des impuretés, 999. — Colle en gelée, 999.

CHAPITRE XIX**SELS MÉTALLIQUES**

(PAGES 1000 A 1010)

1. Sels de fer, 1000.

Sulfate de protoxyde de fer, 1000.

2. Sels d'aluminium, 1000.

Alun (sulfates d'aluminium, de potassium et d'ammonium), 1000. — Schiste alumineux et terre alumineuse, 1000; sels de potassium et d'ammonium, 1001. — Lessive brute, 1001; lessive concentrée, 1002; eau-mère, 1003; alun raffiné et résidus, 1003. — Alun, 1003; essai qualitatif, 1003 (acide sulfurique, fer, 1003); analyse quantitative, 1003. — Sulfate d'aluminium (alun concentré), 1004.

3. Sels de cuivre, 1004.

Sulfate de cuivre, 1004.

4. Sels de plomb, 1005.

Acétate neutre de plomb, 1005.

5. Sels d'argent, 1005.

Azotate d'argent, 1005.

6. Sels d'or, 1006.

Chlorure d'or, chlorure d'or et de sodium et d'or et d'ammonium, 1006. — Solutions aurifères, 1006.

7. Sels de zinc, 1006.

Sulfate de zinc, 1006. — Chlorure de zinc, 1006.

8. Sels de chrome, 1006.

Chromate de potassium, 1006. — Fer chromé, 1006 : — Méthode de Genth, 1007; de A. Mitscherlich, 1007. — Chromates de potassium, 1008 : — Méthode par le caméléon, 1009, par l'iode, 1009. — Chromates de plomb, 1009.

9. Combinaisons d'étain, 1009.

Etain phosphoreux, 1009. — Protochlorure d'étain (sel d'étain), 1009. — Chlorure d'étain et d'ammonium, 1010. — Stannate de sodium, 1010.

CHAPITRE XX**MATIÈRES COLORANTES ET INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT**

(PAGES 1011 A 1048)

1. Détermination de la valeur des matières colorantes, 1011.

Généralités, 1011. — Méthodes colorimétriques, 1012. — Précipitation de la matière colorante sous forme de laque, 1015. — Décomposition du pigment au moyen de liqueurs titrées, 1016. — Teinture d'épreuve, 1016.

2. Matières colorantes naturelles organiques, 1017.

Matières colorantes d'origine végétale, 1017. — *Matières colorantes rouges* : Garance, 1017 : Falsifications, 1017; teneur en eau, 1018; détermination de la valeur tinctoriale, 1018; méthode colorimétrique, 1018; détermination de la richesse approximative en pigment : par précipitation de la laque d'alumine, 1018, par extraction de la matière colorante, 1018, méthode Thibierge, 1019; teinture d'épreuve, 1019. — Réactions sur la fibre, 1020. — Préparations de garance, 1020. — Bois rouge ou bois de Brésil, 1020 : — Extrait de bois rouge, 1020; réactions sur la fibre, 1020. — Bois de santal, 1020; réactions sur la fibre, 1020. — Carthame, 1020; réactions sur la fibre, 1021. — *Matières colorantes bleues* : Indigo, 1021; détermination de la valeur, 1021 : — Richesse en matière colorante, 1021; teinture d'épreuve, 1021; méthode colorimétrique, 1021; essai par les liqueurs titrées, 1022. — Réactions sur la fibre, 1023. — Carmin d'indigo : réactions sur la fibre, 1023. — Bois de Campêche; réactions sur la fibre, 1025. — Extrait de bois de Campêche, 1025. — Orseille et persio, 1023; réactions sur la fibre, 1024. — *Matières colorantes jaunes* : Bois de Brésil jaune, réactions sur la fibre, 1024. — Quercitron et flavin, 1024; réactions sur la fibre, extrait de quercitron, 1024. — Graines jaunes; extrait de graines jaunes, 1024. — Fustet, 1024; réactions sur la fibre, 1024. — Curcuma, 1024; réactions sur la fibre, 1024. — Gaudé, 1024. — Rocou, 1025.

Matières colorantes d'origine animale, 1025. — Cochenille, 1025 : falsifications, 1025; essai, 1025 (teinture d'épreuve, 1025, méthode colorimétrique, 1025, méthode volumétrique, 1026); réactions sur la fibre, 1026. — Cochenille ammoniacale, 1026. — Kermès, 1026. — Lac-dye, 1026.

3. Matières colorantes artificielles, 1026.

Matières colorantes artificielles minérales, 1026 : Blanc de plomb ou céruse, 1026. — Cinabre, 1027. — Minium, 1028. — Peroxyde de plomb, 1028. — Chromates de plomb, jaune, rouge et orange de chrome, 1028; réactions sur la fibre, 1029. — Outremer (bleu), 1030; division, 1030, altérations, 1030; action des réactifs, 1030; pureté de la nuance, 1030; richesse de la nuance, 1030; finesse, 1030; essai par impression et stabilité, 1030; essai de l'inaltérabilité au contact des solutions d'alun, 1031; réactions sur la fibre, 1031. — Vert de chrome ou vert de Guignet, 1031. — Bleu de Berlin, 1031; réactions sur la fibre, 1031. — Blanc de zinc, 1031.

Matières colorantes artificielles, dérivées de la houille, 1032 : Distillation du goudron : Goudron,

1032; séparation de l'eau, 1032; distillation, 1032; phénol, 1033; anthracène brut, 1034. — *Couleurs d'aniline*, 1035 : — Fuchsine, 1035; huile d'aniline, 1035; acide arsénique, 1035; nitrobenzol, 1035. — Fuchsine brute, 1036. — Fuchsine, 1036; réactions sur la fibre, 1036. — Fuchsine acide, 1036. — Safranine, 1036; huile d'aniline, 1036; safranine, 1036; réactions sur la fibre, 1037. — Matières colorantes azoïques, 1037 : chrysoïdine, 1037; jaune acide, 1037; orangé Poirrier n° 2, 1037; tropéoline 00 (Witt), orangé d'aniline N extra (Bindschedler et Busch), 1037; roccelline, 1037; xylydine ponceau, 1037; coccinine, 1037; bordeaux, 1037; écarlate 3 B (Bayer), écarlate de Bichrich, 1037. — Bleu d'aniline, 1038 : Rosaniline, aniline, 1038; acétates et benzoates, 1038; bleu d'aniline brut, 1038; — Bleu de rosaniline (bleu de Lyon), 1038; bleu soluble dans l'eau, 1038; teneur en humidité, 1038; substances minérales et organiques étrangères, 1038; pouvoir colorant, 1039; réactions sur la fibre, 1039. — Bleu de diphenylamine, 1039 : réactions sur la fibre, 1039. — Bleu de méthylène, 1039; réactions sur la fibre, 1039. — Indulines, 1039; réactions sur la fibre, 1040. — Vert de méthyle, 1040; réactions sur la fibre, 1040. — Vert malachite (vert solide, vert d'essence d'amandes amères, vert de benzoïle, vert Victoria, vert nouveau, etc.), 1040; réactions sur la fibre, 1040. — Vert d'Helvétie, vert acide, 1040; réactions sur la fibre, 1041. — Violet de méthylaniline, 1041 : Esprit-de-bois, 1041; méthylaniline, 1041; recherche de l'aniline, 1041, de la monométhylaniline, 1041; — Violet de méthyle, 1041; réactions sur la fibre, 1042. — Noir d'aniline, 1042; réactions sur la fibre, 1042. — *Couleurs de phénol*, 1042. — Acide picrique, 1042 : phénol; acide picrique, 1042; réactions sur la fibre, 1042. — Orange Victoria, 1042; réactions sur la fibre, 1042. — Coralline, 1043; coralline jaune, 1043; coralline rouge, 1043; réactions sur la fibre, 1043. — Éosine, résorcine, anhydride phtalique, réactions sur la fibre, 1043. — Erythrosine, 1043; réactions sur la fibre, 1044. — Safrosine, 1044; réactions sur la fibre, 1044. — Ethyl ou méthyléosine (primerose), 1044; réactions sur la fibre, 1044. — Céruléine, 1044; réactions sur la fibre, 1044. — Appendice, 1045. — *Couleurs de naphthaline*, 1045 : — Rouge de Magdala, 1045; réactions sur la fibre, 1045. — Jaune de naphthaline (jaune de Martius, binitronaphtol), 1045; réactions sur la fibre, 1045. — *Couleurs d'anthracène*, 1045 : — Alizarine, 1045; anthracène brut, 1045; acide sulfurique fumant, 1045; bichromate de potassium, 1046; anthraquinone, 1046; alizarine (alizerine rouge), 1046; détermination de la valeur, 1047; réactions sur la fibre, 1047. — Orange d'alizarine, 1048; dosage de l'eau, 1048; teneur en cendre, 1048; pouvoir colorant, 1048; réactions sur la fibre, 1048. — Alizarine bleue, 1048; teneur en eau, 1048; pouvoir colorant, 1048; réactions sur la fibre, 1048.

CHAPITRE XXI

POTERIES

(PAGES 1049 A 1092)

Généralités, 1049. — (Matières premières.) Argile, 1050. — Kaolin ou terre à porcelaine, 1050; terre de pipe ou terre à foulon, 1050; argile commune ou terre à potier, 1050; argiles sans chaux, 1050; argiles calcaires, 1050. — Prise de l'échantillon, 1052. — Analyse mécanique de l'argile, 1052. — Analyse par lévigation, 1052 : Substance argileuse, argile maigre, sable impalpable, sable fin, sable grossier, 1052. — Appareil à lévigation de Fr. Schulze, 1053, de Schöne, 1055. — Analyse chimique de l'argile, 1062 : — Recherche des éléments solubles dans l'eau, 1062. — Analyse quantitative de l'argile d'après Frésenius et C. Bischof : teneur en eau, 1063; substances organiques, 1063; acide silicique total, 1063; acide silicique non combiné et sable, 1064; détermination des formes sous lesquelles se trouve l'acide silicique, 1065; alumine et peroxyde de fer, 1066; chaux et magnésie, 1067; alcalis, 1068; soufre, 1069. — Analyse abrégée de l'argile d'après Richters : Première partie (calcium et magnésium), 1069; deuxième partie (alumine et peroxyde de fer), 1069; troisième partie (alcalis), 1070; dosage du sable mélangé mécaniquement avec l'argile, 1070; acide silicique total, 1070. — Analyse rationnelle de l'argile d'après Seger et Aron, 1070. — Analyse pyrométrique de l'argile, 1072 : — Essai empirique de la résistance au feu, 1073 : — Essai pyrométrique d'après G. Otto, 1074. — Essai pyrométrique indirect d'après Richters et Bischof, 1075 : Méthode par l'alumine d'après Richters, 1077; Méthode par l'alumine et l'acide silicique [d'après Bischof, 1078; classification des argiles d'après Bischof,

1081. — Essai de la ténacité, de la plasticité, du retrait et de la porosité, 1083 : — Détermination de la ténacité, 1083, de la plasticité, 1084, du retrait, 1085, de la porosité, 1085. — (Fabrication et produit.) Glaçures plombiques ou vernis, 1086. — Composition des pâtes et des glaçures, 1087. — Cuisson, 1091.

CHAPITRE XXII

VERRE

(PAGES 1093 A 1110)

Généralités, 1093. — Eléments du verre, 1093. — (Matières premières.) Acide silicique, 1096; chaux, 1097; minium et litharge, 1098; carbonates de soude et de potasse, 1098; sel de Glauber, 1098; spath fluor, 1099; peroxyde de manganèse, 1100; roches primitives, 1100. — (Produit.) Verre, 1100 : — Essai du verre à l'aide du chalumeau, 1100. — Analyse chimique du verre, 1105 : Analyse des verres sans plomb : acide silicique, 1105; baryte, 1106; alumine, peroxyde de fer et oxyde de manganèse, 1107; chaux et magnésie, 1108; acide sulfurique, 1108; alcalis, 1108; Analyse des verres plombés, acide silicique, 1109; oxyde de plomb, 1110; autres éléments, 1110.

TABLE ALPHABÉTIQUE

DES MATIÈRES

A

- Absinthe dans la bière, 859.
 Acétate de calcium, 955.
 Acétate de plomb basique, solution, 698.
 — — neutre, 1005.
 Acétimètre, 944.
 — de Otto, 947.
 — de Réveil et Salleron, 948.
 Acétone dans l'alcool méthylique, 965.
 Acide acétique, 955.
 — — cristallisable, 957.
 — arsénieux, 582.
 — arsénique pour la fuchsine, 1035.
 — azoteux dans l'eau, 2.
 — — dans l'acide sulfurique nitreux, 409, 414.
 — azoteux dans les gaz à l'entrée du Gay-Lussac, 408.
 — azotique, 426.
 — — pour l'acide sulfurique, 392, 400.
 — azotique dans l'acide sulfurique nitreux, 409, 414.
 — azotique pour la dextrine, 646.
 — — dans l'eau, 3.
 — — pour le glucose, 649.
 — — pour la nitroglycérine, 560.
 — — dans le non-sucre, 801.
 — — dans le vinaigre, 951.
 — carbonique dans la bière, 826.
 — — dans le calcaire, 569.
 — — dans le gaz d'éclairage, 87, 98.
 — — dans le gaz de saturation, 752, 753.
 — carbonique dans les minerais de fer, 206.
 — carbonique dans le vin, 891.
 chlorhydrique, 444.
 — — condensation, 445.
 — — concentration, 445, 448.
 — — impuretés, 448.
 — — pour la dextrine, 646.
 — — pour le sucre, 609; 731.
 Acide chlorhydrique dans le vinaigre, 951.
 — gallique, 966.
 — gallotannique, 966.
 — hypoazotique dans les gaz à l'entrée du Gay-Lussac, 408.
 — malique dans le vin, 880.
 — œnogallique, 881.
 — oléique, 606.
 — — dans l'huile de colza, 598.
 — — dans le suif, 602.
 — organiques dans le non-sucre, 794, 799.
 — oxalique pour la dextrine, 646.
 — — dans le vinaigre, 952.
 — phénique, 1053.
 — phosphorique dans la bière, 829.
 — — dans le calcaire, 575.
 — — dans les engrais, 502, 504.
 — phosphorique dans les minerais de fer, 205.
 — picrique, 565, 1042.
 — — dans la bière, 842.
 — pyroligneux, 953.
 — salicylique dans le vin, 857.
 — silicique dans l'argile, 1065, 1070.
 — — dans le calcaire, 573.
 — — dans les minerais de fer, 188.
 — — dans le verre, 1105, 1109.
 — — pour le verre, 1096.
 — stéarique dans la cire, 601.
 — — dans le suif, 602.
 — succinique dans le vin, 875.
 — sulfureux dans l'acide sulfurique, 425.
 — — dans la bière, 836.
 — — dans les gaz des fours à pyrite, 400.
 — sulfureux dans les gaz des fours à soufre, 400.
 — sulfureux dans les gaz à l'entrée du Gay-Lussac, 408.
 — sulfureux dans le gaz de saturation, 751.
 — sulfureux dans le vin, 891.
 — sulfurique anglais, 391, 415.
 — — fumant, 424, 1045.

- Acide sulfurique nitreux, 409.
 — — ordinaire, 391, 415.
 — — analyse quantitative, 416.
 — — dosage volumétrique, 422.
 — — essai qualitatif, 415.
 — — pour la cérésine, 424.
 — — pour la dextrine, 646.
 — — dans l'eau, 6.
 — — pour le glucose, 649.
 — — pour les huiles minérales,
 114.
 — sulfurique dans les minerais de fer,
 205.
 — sulfurique pour la nitroglycérine, 560.
 — — pour la paraffine, 114.
 — — dans les sels de Stassfurt,
 456.
 — sulfurique pour le sucre, 669, 752.
 — — dans le verre, 1108.
 — — dans le vin, 887, 911.
 — — dans le vinaigre, 971.
 — tartrique dans le vin, 879, 911.
 — — dans le vinaigre, 952.
 — titanique dans les minerais de fer, 198.
- Agitateur de Gay-Lussac, 505.
 Aiguille de Vicat, 577.
 Alambic de Salleron, 860, 865.
 Albumine dans le non-sucre, 805.
 Alcalimétrie, 482.
 Alcalinité des jus de betteraves, 765.
 — du sel de soude, 465.
 Alcalis dans l'argile, 1068, 1070.
 — dans le calcaire, 574.
 — dans les minerais de fer, 199.
 — dans le verre, 1108.
 Alcaloïdes dans la bière, 858.
 Alcool, 914, 930.
 — dans la bière, 829.
 — dénaturés, 964.
 — désignations commerciales, 956.
 — éthylique dans l'acool méthylique, 934.
 — force, 950.
 — dans les liquides fermentés, 924.
 — méthylique, 958.
 — — substances étrangères, 934.
 — pureté, 956.
 — dans le vin, 860, 897.
- Alcoomètre de Cartier, 955.
 — de Gay-Lussac, 951.
 — de Sikes, 956.
 — de Tralles, 955.
- Alcoosaccharomètre, 711.
 Aldéhyde dans le vinaigre, 952.
 Alizarine, 1045, 1046.
 — bleue, 1048.
 — à reflet bleu, 1046.
 — à reflet jaune, 1046.
- Alliages d'antimoine, 579.
 — d'argent, 515.
 — de bismuth, 569.
 — de cuivre, 279.
 — d'étain, 576.
 — de nickel, 558.
- Alliages de platine, 525, 527.
 — de plomb, 296.
 — de Prinssep, 94.
 — de zinc, 545.
- Allumettes, 564.
 — analyse qualitative, 565.
 — — quantitative, 566.
- Alumine dans l'argile, 1066, 1069.
 — dans le calcaire, 575.
 — dans les minerais de fer, 188.
 — dans le verre, 1107.
- Alun, 1000, 1005.
 — concentré, 1004.
 — caux-mères, 1005.
 — lessive brute, 1001.
 — — concentrée, 1002.
 — raffiné, 1005.
 — résidus, 1005.
 — dans le vin, 911.
- Aloès dans la bière, 841.
- Amalgame, 515, 561.
- Amidon, 632, 641.
 — falsifications, 644.
 — résidus, 645.
 — teneur en eau, 642.
- Ammoniaque caustique, 441.
 — dans l'eau, 6.
 — dans les engrais, 517.
 — dans le gaz d'éclairage, 85, 98, 107.
 — dans le mélange de Laming, 95.
 — dans le non-sucre, 802.
- Ammonimètre, 510.
 Anémomètre, 406.
- Anthracène, 1034, 1045.
 Anthrapurpurine, 1046.
 Anthraquinone, 1046.
 Antichlore, 465.
 Antimoine, 577, 579.
 — alliages, 579.
 — dosage, 577, 578.
 — minerais, 577, 579.
 — dans les minerais de fer, 195.
 — sulfuré, 577, 579.
- Apatite, 522.
- Aphromètre, 900.
- Aréodensimètre thermocorrecteur, 680.
- Aréomètre de Baumé, 416, 675.
 — de Kolb, 417.
 — thermique, 591.
 — de Twaddle, 420.
- Argent, 297, 511.
 — alliages, 512.
 — antimoinio-sulfuré, 511.
 — aurifère, 519.
 — dosage, 278, 501, 502, 507, 509.
 — essai, 511.
 — dans les mattes de plomb, 296.
 — dans les minerais, 298, 510.
 — natif, 510.
 — dans le plomb, 292.
 — sulfuré, 511.
- Argentan, 544.
 Argile, 1050.

- Argile, analyse chimique, 1062, 1063, 1069, 1070.
 — analyse par lévigation, 1052.
 — — mécanique, 1052.
 — — pyrométrique, 1072, 1073, 1074, 1075.
 — dans le calcaire, 572.
 — classification, 1050, 1081.
 — prise de l'échantillon, 1052.
 — plasticité, 1084.
 — porosité, 1085.
 — retrait, 1085.
 — ténacité, 1085.
 Arsenic, 581, 582.
 — dosage, 581, 582.
 — minerais, 581.
 — dans l'acide sulfurique, 415.
 — dans le fer, 226.
 — dans les minerais de fer, 195.
 — dans le vin, 911.
 Asparagine, 743, 803.
 Atropine dans la bière, 841.
 Azotate d'argent, 1005.
 — de potassium, 525.
 — de sodium, 525.
 — — pour l'acide sulfurique, 392.
 — — pour le salpêtre, 457.
 — — dans le sel marin, 440.
 Azote dans les combustibles, 155.
 — dans le coton-poudre, 565.
 — dans les engrais, 506, 508, 511.
 — dans le gaz de saturation, 759.
 — dans le moût de bière, 822.
 — dans la nitroglycérine, 501.
 — dans le non-sucre, 801.
 Azotomètre, 511.
- B**
- Bactéries, 928.
 Bagasses, 750.
 Balances, 247.
 — hydrostatique, 656.
 — — de Fesca, 656.
 — — de Hurtzig, 656, 917.
 — — de Reimann, 656, 917.
 — de Mohr-Westphal, 672.
 Baryte dans le verre, 1106.
 Bengaline, 1045.
 Benzine, 118, 162.
 Benzoline, 162.
 Bétaïne dans le non-sucre, 804.
 Betteraves pour l'alcool, 414.
 — pour le sucre, 668, 702.
 — — eau, 702.
 — — jus et marc, 712.
 — — quotient de pureté, 706.
 — — rapport saccharimétri-
 que, 706.
 — pour le sucre, substance sèche, 702, 705.
 — — sucre, 705, 707, 710, 711,
 — — valeur proportionnelle,
 745.
- Bicarbonate de sodium, 464.
 Bière, 807, 825.
 — acide carbonique, 826.
 — — salicylique, 857.
 — — sulfureux, 856.
 — alcooloïdes, 838.
 — alcool, 829.
 — bisulfite de calcium, 836.
 — coloration, 835.
 — extrait, 828, 852.
 — degré de fermentation, 852.
 — glycérine, 854.
 — goût, 855.
 — matières colorantes, 838.
 — mousseux, 835.
 — odeur, 835.
 — principes amers, 838.
 — proportion des éléments normaux, 855.
 — sucre de canne, 835.
 — — de fécule, 835.
 — viscosité, 855.
 Bioxyde d'azote dans les gaz à la sortie du Gay-Lussac, 408.
 Bismuth, 565, 568.
 — alliages, 568.
 — dosage, 565, 568.
 — séparation, 567.
 Bisulfite de calcium dans la bière, 836.
 Bitartrate de potassium dans le vin, 879.
 — — dans le vinaigre, 949.
 Blanc de plomb, 1026.
 — de zinc, 1031.
 Blende, 528, 541.
 Bleu alcalin, 1038.
 — d'aniline, 1058.
 — de Berlin, 1071.
 — de diphenylamine, 1029.
 — de Lyon, 1058.
 — de méthylène, 1059.
 — de rosaniline, 1038.
 — soluble, 1058.
 Boghead, 110.
 Bois, 18.
 Bois de Brésil jaune, 1024.
 — — rouge, 1020.
 — de Campêche, 1025.
 — jaune, 1024.
 — rouge, 1020.
 — de santal, 1020.
 Bordeaux, 1057.
 Boue de malt, 845.
 Boulangerite, 288.
 Bournonite, 275, 289.
 Brasque, 174.
 Briquettes, 18.
 Brome, 456.
 Bronze, 296.
 — phosphoreux, 280
 Brûleur, 105.
 — Argand de Sugg, 103.
 — — de Bengel, 105, 104, 107.

- C**
- Cadmium, 327.
— dosage, 329.
- Calamine, 328, 340, 341.
- Calcimètre de Salleron, 725.
— de Scheibler, 723.
- Calcium dans l'eau, 7
— dans les minerais de fer, 188.
- Calorimètre, 39, 60.
— de Bolley, 39.
— de Rumford, 39.
- Canadol, 162.
- Canne à sucre, 715.
- Capsule à mélanges, 174.
- Caramel, 768.
— dans la bière, 838.
- Carbonate d'ammonium, 442.
— de calcium pour la soude, 450.
— de sodium pour le sucre, 669, 732.
- Carbone dans l'acier, 209, 215, 216.
— dans le fer, 209, 215, 216.
— dans la fonte, 209, 215, 216.
- Carmin d'indigo, 1023.
- Carthème, 1020.
- Cassitérite, 370.
- Cendre de betteraves, 472.
— de bois, 475.
— — lessivées, 477.
— carbonatées, 745.
— d'os, 521.
— de pyrites, 395, 423.
— — aurifères, 313.
— sulfatées, 745.
— du vin, 892.
- Céréales, teneur en amidon, 640.
- Cérésine, 122, 124.
— falsifications, 126.
— point de fusion, 124.
- Céruleine, 1044.
- Céruse, 1026.
- Cérussite, 289.
- Chair desséchée, 528.
- Chambres de plomb, 392, 400.
- Charbons, classifications, 28, 29.
— bitumineux, 111.
— — eau, 111.
— — goudron, 112.
— de bois, 18.
— — pour la poudre, 533.
— — minéral, 19.
— à gaz, 28.
— luisant, 19.
— mat, 19.
— noir, 534.
— d'os, 521.
— roux, 534.
— de vinasse, 472.
— — alcalinité, 472.
— — carbonate dipotassique, 473.
— — — disodique, 473.
— — chlorure de potassium, 472.
- Charbons de vinasse, humidité, 472.
— — prise de l'échantillon, 472.
— — potassium total, 473.
— — résidu insoluble, 472.
— — sulfate de potassium, 472.
- Charrées, 477.
— de soude, 456.
— — alcali insoluble, 456.
— — carbonate alcalin, 456.
— — hydroxyde alcalin, 456.
- Chaudière à vapeur, 43.
- Chaux, 568, 576.
— caustiques pour le sucre, 669, 720.
— grasse, 576.
— hydraulique, 577.
— — degré d'hydraulicité, 577.
— dans l'argile, 1067, 1069.
— dans le calcaire, 574.
— pour le verre, 1097.
— dans le verre, 1108.
— pour le tannage, 887.
- Chloanthite, 356.
- Chlore dans l'eau, 2.
- Chlorométric, 495.
— méthode de Gay-Lussac, 495.
— — de Penot, 496.
- Chlorure de chaux, 484, 494.
— — procédé Deacon, 489.
— — Weidon, 491.
— d'étain et d'ammonium, 1010.
- Chlorures liquides, 494.
— d'or, 1006.
— — et d'ammonium, 1006.
— — et de sodium, 1006.
— — et de zinc, 1006.
— de platine, 432, 519.
— de potassium pour le salpêtre, 437.
— — de Stassfurt, 431.
- Chromate de plomb, 1028.
— de potassium, 1006, 1008.
- Chromatomètre, 896.
- Chrome dans le fer, 228.
— dans les minerais de fer, 195.
- Chronographe, 556, 557.
- Chronoscope, 556.
- Chrysoïdine 1007.
- Ciments, 568.
— analyse, 578.
— propriétés physiques, 580.
— de Portland, 578.
— romains, 578.
- Cinabre, 564, 1026.
- Cire d'abeilles, 601.
— du Japon, 602.
- Clausthal (méthodes de), 385.
- Cobalt, 343.
— essais, 348.
— méthode de Plattner, 344.
— — pondérale, 349.
— — volumétrique, 348.
— — électrolytique, 355.
— minerais, essai, 344, 356.
— séparation, 350.

- Cobalt arsenical, 356.
 — gris, 356.
 — sulfuré, 356.
 — dans le fer, 226.
 — dans les minerais de fer, 197.
 Coccine, 1045.
 Coccinine, 1037.
 Cochenille, 1025.
 — ammoniacale, 1026.
 Coke, 20, 21, 25, 109.
 Collage des vins mousseux, 897.
 Colle, 995.
 — essai chimique, 997.
 — — mécanique, 997.
 — force adhésive, 998.
 — en gelée, 999.
 — impuretés, 999.
 — d'os, 996.
 — de peau, 995, 996.
 — en tablettes, 997.
 — teneur en eau, 997.
 Coloquinte dans la bière, 840.
 Coloration artificielle des vins, 902.
 Colorimètre de Collardeau, 1014.
 — de Duboscq, 768, 1014.
 — de Houton-Labillardière, 1012.
 — de Laurent, 769, 1014.
 — de Salleron, 775, 1015.
 — de Stammer, 765, 824.
 Combustibles, 18, 57.
 — analyse élémentaire, 31.
 — azote, 35.
 — cendres, 22, 51.
 — composition chimique, 18.
 — consistance, 46.
 — division mécanique, 20.
 — effet calorifique, 57, 58.
 — essai par carbonisation, 50.
 — essai pour coke, 27.
 — gazeux, 19.
 — humidité, 21.
 — hygroscopicité, 21.
 — phosphore, 25.
 — prise de l'échantillon, 19.
 — rendement en coke, 27.
 — résistance, 16.
 — soufre, 24.
 — usages, 28.
 Compositions d'artifices, 560.
 Coprolithes, 522.
 Coque du Levant dans la bière, 840.
 Coralline, 1042.
 Cossettes épuisées, 747.
 — teneur en sucre, 747.
 Coton-poudre, 563.
 Couleurs d'aniline, 1035.
 — d'anthracène, 1045.
 — de naphthaline, 1045.
 — de phénol, 1041.
 Coupellation, 298, 299.
 Coupelles, 247.
 Couperose verte, 1000.
 Crème de betteraves, 711.
 Créosote, 117.
 Creusets, 174, 247.
 Cristaux de soude, 457, 464.
 Cuir, 966, 988.
 — essai chimique, 989.
 — — physique, 992.
 Cuisson des poteries, 1091.
 Cuivre, 249, 278.
 — affiné, 279.
 — alliages, 279.
 — analyse, 278.
 — azuré, 270.
 — de ciment, 279.
 — dosage, 250, 253, 260.
 — gris, 271, 311.
 — micacé, 277.
 — minerais, 249, 250.
 — natif, 270.
 — noir, 277.
 — oxydulé rouge, 280.
 — panaché, 270.
 — phosphoreux, 270.
 — pyriteux, 270.
 — raffiné, 279.
 — sulfuré, 270.
 — dans le fer, 226.
 — dans les minerais de fer, 195.
 — dans le vinaigre, 952.
 Curcuma, 1024.
 Cyanogène dans le mélange de Laming, 95.
 Cyanosine, 1045.
 Cyanure de sodium dans la lessive de soude,
 455.
 Cymogène, 162.
- D**
- Déchets des brasseries, 842.
 — de noir animal, 776.
 — de zinc, 345.
 Décuvage du vin, 858.
 Dégras, 987.
 Densimètre, 676,
 — de Fleischer, 422.
 — de Massie, 591.
 Densité de la poudre, 537.
 Dépôts de saturation, 669.
 Dextrine, 643, 646.
 — dosage, 647.
 — eau, 648.
 — glucose, 647.
 — dans le moût de bière, 821.
 Diaphanomètre, 937.
 Drèche, 842, 920, 927.
 Dureté de l'eau, 8.
 Dynamite, 562.
- E**
- Eau, 1.
 — acide azoteux, 2.
 — — azotique, 3.

- Eau, acide sulfurique, 6.
 — ammoniacque, 6.
 — calcium, 7.
 — chlore, 2.
 — composition, 1.
 — dureté, méthode de Clarke, 8.
 — — — hydrotimétrique, 10.
 — essai chimique, 2.
 — examen microscopique, 17.
 — fer, 7.
 — magnésium, 7.
 — matières organiques, 2, 8.
 — prise de l'échantillon, 2.
 — résidu solide, 2.
 — pour l'amidon, 641.
 — pour la bière, 808.
 — pour le cuir, 986.
 — pour le vinaigre, 941.
 Eaux de condensation, 670.
 — de déchet de la diffusion, 748.
 — de dégraissage, 670, 771.
 — d'exosmose, 670, 784.
 — du gaz, 109, 441.
 Eaux-mères de la soude, 457.
 — de réfrigération, 670.
 — salées, 429.
 Eau-de-vie, 956.
 — forte, 956.
 — ordinaire, 956.
 Ébulliomètre, 864, 942.
 Ébullioscope, 851.
 Écarlate, 1037, 1045.
 Écorce de chêne, 982.
 Écumes de défécation et de carbonatation, 759.
 — — — azote, 761.
 — — — eau, 760.
 — — — sucre, 760.
 Élaïomètre de Berjot, 585.
 — de Gobley, 600.
 Élution, 770, 786.
 Engrais, 498.
 — acide phosphorique, 502, 504.
 — ammoniacque, 517.
 — azote, 506, 508, 511.
 — potasse, 518.
 — prise de l'échantillon, 498.
 — azotés, 524.
 — — et phosphatés, 525.
 — mixtes, 529.
 — phosphatés, 520.
 — de poissons, 528.
 — potassiques, 528.
 Éosine, 1043.
 Éprouvette d'Uchatius, 551.
 — de Wagner, 550.
 Érythrosine, 1045.
 Esprits, 956.
 — de bois, 958, 1041.
 — d'épreuve, 956.
 — de pétrole, 162.
 — rectifié, 956.
 — de vinaigre, 942.
 Essais au chalumeau, 246.
 Essais métallurgiques, 244.
 Essayeur du gaz, 104.
 Étain, 370, 375.
 — alliages, 376.
 — dosage, 370, 371, 373.
 — minerais, 370.
 — oxydé, 370.
 — phosphoreux, 1009.
 Éthyléosine, 1044.
 Eudiomètre, 235.
 Extrait de la bière, 828.
 — de malt, 816.
 — du moût de bière, 816.
 — — de raisin, 858.
 — du vin, 869.
 F
 Fécule, 632, 641.
 — falsifications, 644.
 — résidus, 645.
 — teneur en eau, 642.
 — pour la dextrine, 646.
 — pour le glucose, 649.
 Féculomètre, 645.
 Fer, 169, 208.
 — analyse quantitative, 209.
 — arsenic, 226.
 — carbone, 209.
 — — combiné, 216.
 — — total, 209.
 — chrome, 228.
 — chromé, 1006.
 — cobalt, 226.
 — cuivre, 226.
 — dans l'eau, 7.
 — dosage, 179, 180, 184.
 — essai qualitatif, 208.
 — graphite, 215.
 — manganèse, 226.
 — nickel, 226.
 — phosphore, 219.
 — silicium, 218.
 — soufre, 222.
 — tungstène, 229.
 Fer (minerais de), 170.
 — — analyse qualitative, 176.
 — — — quantitative, 178, 188.
 — — désagrégation, 179.
 — — dissolution, 179.
 — — prise de l'échantillon, 170.
 — — essai, 170, 176.
 Ferment lactique, 928.
 Flaçon à densité, 671.
 — à pression, 812.
 Flamme normale, 101.
 Flavine, 1024.
 Flavopurpurine, 1046.
 Fondants, 169, 172, 175, 207.
 Fonds de coupelle, 291.
 Fonte (voy. Fer), 169, 208.
 Foret-râpe de Champonnois, 704.

Fourneaux, 175, 247.
 — de Deville, 1079.
 — de Sefström, 1070.
 — de Wiesnegg, 24.
 Freiberg (méthodes de), 588.
 Froment, 640.
 Frottoirs, 507.
 Fuchsine, 1035, 1036.
 — acide, 1036.
 — brute, 1036.
 — dans le vin, 905.
 Fulminate de mercure, 654.
 Fustet, 1024.

G

Garance, 1017.
 — détermination de la valeur, 1018.
 — falsifications, 1017.
 — réactions sur la fibre, 1020.
 — teneur en eau, 1018.
 Garancine, 1020.
 Galène, 280, 288.
 Gaude, 1024.
 Gaz d'éclairage, 84.
 — brut, 85.
 — — acide carbonique, 87.
 — — ammoniac, 85.
 — — goudron, 90.
 — — hydrogène sulfuré, 88.
 — — épuré, 93.
 — — acide carbonique, 98.
 — — ammoniac, 98, 107.
 — — hydrogène sulfuré, 94, 107.
 — — poids spécifique, 107.
 — — pouvoir éclairant, 99.
 — — soufre total, 94.
 — — sulfure d'ammonium, 107.
 — — — de carbone, 94, 107.
 Gaz des chambres de plomb, 406.
 — des fours à soufre, 392, 400.
 — — à pyrites, 392, 400.
 — des hauts-fourneaux, 321.
 — de saturation, 669, 751.
 — — acide carbonique, 752, 755, 759.
 — — acide sulfureux, 751.
 — — azote, 759.
 — — hydrogène sulfuré, 751.
 — — oxyde de carbone, 755, 759.
 — — oxygène, 755, 759.
 Gazhydromètre, 750.
 Gazoline, 162.
 Gazoscope, 859.
 Gentiane dans la bière, 841.
 Glaçures, 1087.
 — plombiques, 1086.
 Gluco-cénomètre, 852.
 Glucomètre, 855.
 Glucose, 648, 650.
 — dosage, 651, 652, 654, 655.
 — essai qualitatif, 650.

Glucose pur, 655.
 — titrage commercial, 659.
 Glycérine, 606.
 — brute, 606.
 — demi-raffinée, 606.
 — distillée, 606.
 — indice de réfraction, 607.
 — poids spécifique, 607.
 — raffinée, 606.
 — dans la bière, 854.
 — pour le cuir, 988.
 — pour la nitroglycérine, 560.
 — dans le vin, 875.
 Goudron dans le gaz d'éclairage, 90.
 — de houille, distillation, 1032.
 — de schiste et de charbon bitumineux, 115.
 — de schiste et de charbon bitumineux :
 — poids spécifique, 115.
 — point de fusion, 115.
 — teneur en huile, 116.
 — en paraffine, 116.
 Graduation Vivien, 691.
 Graines d'Avignon, 1024.
 — d'Espagne, 1024.
 — jaunes, 1024.
 — de paradis dans le vinaigre, 952.
 — de Perse, 1024.
 Grains pour l'alcool, 918.
 Graisses, 585.
 — essai, 589.
 — falsifications, 597.
 Graphite dans la fonte, 215.
 Grille de Glaser, 31.
 Guano de Baker, 521.
 — de Méjillones, 521.
 — du Pérou, 525, 526.
 Gypsomètre de Houdart, 888.
 — de Salleron, 889.

H

Houblon, 808.
 — extrait, 810.
 — soufrage, 810.
 Houille, 18, 21, 23, 25, 28, 31.
 — collante, 29.
 — demi-grasse à longue flamme, 29.
 — fibreuse, 19.
 — pour le gaz, 84.
 — — azote, 84.
 — — carbone, 84.
 — — cendre, 85.
 — — hydrogène, 84.
 — — soufre, 84.
 — grasse à courte flamme, 29.
 — maigre anthraciteuse, 29.
 — sèche à longue flamme, 29.
 — pour la soude, 450.
 Huile d'aniline, 1095.
 — d'arachides dans l'huile d'olives, 599.
 — astrale, 137, 140, 141, 145, 161.

Huile à broches, 163.
 — à brûler, 137.
 — du Canada, 136.
 — de colza, 597.
 — — dans l'huile de lin, 600.
 — de coton dans l'huile d'olives, 599.
 — de cylindre, 163.
 — à dégraisser, 162.
 — d'éclairage, 137.
 — de l'éclipse, 163.
 — de l'étoile, 163.
 — de Galicie, 136, 158.
 — de globe, 163.
 — de goudron, 116, 117, 121.
 — — créosote, 117.
 — — poids spécifique, 117.
 — — point de solidification, 117.
 — de graissage (voy. aussi Matières grasses lubrifiantes), 122, 163.
 — de graissage, acides, 166.
 — — acide carbolique, 166.
 — — consistance, 163.
 — — créosote, 166.
 — — fluidité, 163.
 — — poids spécifique, 165.
 — — point de solidification, 165.
 — — pouvoir lubrifiant, 167.
 — — résines, 165.
 Huiles grasses, 585, 589.
 — — essai, 590, 593.
 — — falsifications, 597.
 — — dans les huiles minérales, 167.
 — impériale, 141, 145, 161.
 — jaune, 119.
 — légères, 118.
 — de lin, 600.
 — lourdes, teneur en paraffine, 168.
 — — pour le gaz, 168.
 — lubrifiantes, 163.
 — minérales, 110, 121.
 — — brutes, 128.
 — de Möhring, 163.
 — de montagne, 128, 157.
 — de navette dans l'huile de lin, 600.
 — d'olives, 598.
 — d'opale, 163.
 — de Pennsylvanie, 156, 158.
 — pétrosolaire, 137.
 — de pierre, 128.
 — de poisson dans l'huile de lin, 600.
 — — pour le cuir, 988.
 — de Rangoon, 137.
 — de résine dans l'huile de lin, 600.
 — de roche, 128, 137.
 — rouge, 118.
 — de Russie, 156.
 — de schiste brut, 154.
 — de sésame dans l'huile d'olives, 598.
 — solaire, 110, 119, 122.
 — de terre, 137.
 — de vitriol, 424.
 — — solide, 424.
 — de Vulcain, 163.

Hydrogène sulfuré dans le gaz d'éclairage, 88, 94, 107.
 — sulfuré dans le gaz de saturation, 751.
 Hyoscyamine dans la bière, 841.
 Hyposulfite de sodium, 465.

I

Indigo, 1021.
 — détermination de la valeur, 1021.
 — réactions sur la fibre, 1023.
 Indigotine, 1021.
 Indulines, 1039.
 Industrie du sel, 429.
 — de Stassfurt, 421.
 Isopurpurine, 1046.

J

Jamesonite, 288.
 Jaune acide, 1037.
 — de chrome, 1028.
 — de Martius, 1045.
 — de naphtaline, 1045.
 — d'uranium, 584.
 Jus de betteraves 668, 732.
 — — cendres carbonatées, 745.
 — — sulfatées, 745.
 — — extraction, 732.
 — — non-sucre, 744.
 — — — inorganique, 745.
 — — — organique, 746.
 — — qualité, 733.
 — — quotient de pureté, 744.
 — — rapport saccharimétrique, 744.
 — — richesse saccharine en poids, 734, 736.
 — — richesse saccharine en volume, 734.
 — — teneur en sucre, 733, 734, 742, 743.
 — — déféqué, 669, 761.
 — — — alcalinité, 762.
 — — — alcalis carbonatés, 763.
 — — — fixes, 763.
 — — substance sèche, 761.
 — — sucre, 761.
 — — filtré, alcalinité, 765.
 — — — couleur, 765.
 Jus de canne à sucre, essai, 746.

K

Kermès, 1026.
 Kérosène, 137.
 — d'Amérique, 140.
 — de Russie, 158, 140, 141, 451.
 Kérosolène, 140.

L

Lac-dye, 1026.
 Lait de chaux pour le sucre, 669, 750.
 Laiton plombé, 296.
 Lampe à gaz, 684.
 — — salé, 688.
 Laques, 1015.
 Légumine dans le non-sucre, 805.
 Lessive de soude, brute, 453.
 — — alcali total, 453.
 — — chlorure, 453.
 — — cyanure de sodium, 455.
 — — hydroxyde de sodium, 455.
 — — sulfate de sodium, 453.
 — — sulfocyanure de sodium, 455.
 Leucine dans le non-sucre, 805.
 Levure, 843, 929.
 — pressée, 844, 959.
 Lignite, 21, 51.
 Liqueur hydrotimétrique, 11.
 — de Fehling, 655.
 — de Viollette, 657.
 — calcimétrique de Vivien, 762.
 — sulfurique de Vivien, 762.
 Liquomètre, 808.
 Litharge, 291, 295.
 — dans le verre, 1098.
 — dans le vin, 911.
 Loups, 274.
 Lumière monochromatique, 688.

M

Magnésie dans l'argile, 1067, 1069.
 — dans le calcaire, 573.
 — dans l'eau, 7.
 — dans les minerais de fer, 188.
 — dans le verre, 1108.
 Maïs, 640, 649.
 Malt pour l'alcool, 919.
 — la bière, 825.
 — — acidité, 825.
 — — eau, 815.
 — — extrait, 816.
 Maltose, 819.
 Manganèse dans le calcaire, 573.
 — dans le fer, 226, 243.
 — dans la fonte, 226, 243.
 — dans le manganèse brut, 243.
 — dans les minerais de fer, 188, 241, 242.
 — régénération, 491.
 Mannite dans le non-sucre, 805.
 Marcs de soude, 456.
 Masse cuite, 670.
 — d'empli, 670, 776.
 — — alcalinité, 781.
 — — cendre, 779.
 — — couleur, 781.
 — — eau, 776.
 — — non-sucre, 779.

Posr, Analyse chimique.

Masse d'empli, quotient de pureté, 781.
 — — sucre, 778.
 — — — interverti, 781.
 Matières colorantes, 1011.
 — — azoïques, 1037.
 — — détermination de la valeur, 1011.
 Matières grasses, 585.
 — — falsifications, 598.
 — — lubrifiantes, 615.
 — — — consistance, 630.
 — — — essai préliminaire, 615.
 — — — neutralité, 628.
 Mélange de Laming, 91.
 — — ammoniacque, 93.
 — — cyanogène, 93.
 — — fer, 92.
 — — soufre, 92.
 — — sulfate d'ammonium, 93.
 — — sulfocyanure d'ammonium, 93.
 Mélassate de chaux, 785.
 Mélasse, 670, 781.
 — cendre, 782.
 — degré d'épuisement, 784.
 — eau, 781.
 — extraction du sucre, 784.
 — poids spécifique, 782.
 — sucre, 782.
 — — interverti, 782.
 — pour l'alcool, 914.
 Mercure, 360, 365.
 — dosage, 362.
 — essais, 361.
 — natif, 361.
 Mesure-mousse, 900.
 Métal de Rose, 369.
 Métaux, 169.
 — point de fusion, 57.
 Méthode aréométrique, 671.
 — colorimétrique, 249.
 — électrolytique, 249.
 — par inversion, 671, 700.
 — par le poids spécifique, 671.
 — polarimétrique, 671, 681.
 — saccharimétrique, 671.
 — volumétrique, 248.
 Méthylaniline, 1041.
 Méthylène, 965.
 Méthyléosine, 1044.
 Mimétésite, 290.
 Mine de platine, 323.
 Minerais d'antimoine, 377, 379.
 — d'argent, 282, 288.
 — — essai, 298, 301, 302, 307.
 — d'arsenic, 381.
 — de cobalt, 356.
 — de cuivre, 250, 270.
 — — essai, 250, 253, 260, 261, 262, 266, 268.
 — — dosage du soufre, 268.
 — d'étain, 370.

Minerais d'étain, essai, 370, 371, 373.
 — de fer, 170.
 — — acide carbonique, 206.
 — — — phosphorique, 200.
 — — — silicique, 188.
 — — — sulfurique, 205.
 — — — titanique, 198.
 — — alcalis, 199.
 — — alumine, 188.
 — — antimoine, 193.
 — — arsenic, 193.
 — — calcium, 188.
 — — chrome, 195.
 — — cobalt et nickel, 197.
 — — cuivre, 193.
 — — eau, 205.
 — — fer, 179.
 — — magnésium, 188.
 — — manganèse, 188, 241, 242.
 — — peroxyde de fer, 188.
 — — plomb, 193.
 — — protoxyde de fer, 188.
 — — soufre, 203.
 — — substance organique, 205.
 — — zinc, 197.
 — de mercure, 361, 364.
 — de nickel, 356.
 — d'or, 313, 322.
 — — tellurés, 322.
 — de platine, 323.
 — de plomb, 282, 288.
 — — essai, 282, 284, 285, 286.
 — de zinc, 328, 340.
 — — désagrégation, 328.
 — — essai, 330, 331, 334, 335, 336, 338.
 Minium, 1028, 1098.
 Molybdate d'ammonium, régénération, 519.
 Mouillage du vin, 902.
 Mout pour l'alcool, fermenté, 925.
 — — — acide, 925.
 — — — alcool, 924.
 — — — azote, 928.
 — — — diastase, 926.
 — — — essai microscopique, 928.
 — — — quotient d'impureté, 927.
 — — — non fermenté, 920.
 Mout de bière, 815.
 — — — acide, 823.
 — — — azote, 822.
 — — — cendre, 825.
 — — — coloration, 824.
 — — — dextrine, 821.
 — — — extrait, 816.
 — — — maltose, 819.
 — — — viscosité, 823.
 Mout de raisin, 832.
 — — — acidité, 857.
 — — — extrait, 757.
 — — — sucre, 852, 855.
 Moutarde dans le vinaigre, 952.

Mustimètre, 853
 Nyargyrite, 311.

N

Naphte, 128.
 Naphtomètre de Parrish, 137.
 Natromètre de Pésier, 470.
 Navassite, 522.
 Néoline, 162.
 Nickel, 343, 357.
 — — alliages, 358.
 — — arsenical, 356.
 — — arsénio-sulfuré, 356.
 — — minerais, essai, 343, 344, 348, 349, 355, 356.
 Nickel, séparation, 350.
 — — sulfuré, 356.
 — — dans le fer, 226.
 — — dans les minerais de fer, 197.
 Nickeline blanche, 356.
 Nitrobenzol, 1035.
 Nitroglycérine, 560, 561.
 — — dans la dynamite, 502.
 Nitromètre, 411.
 Noir, 112, 119, 124.
 — — d'aniline, 1042.
 — — animal pour le glucose, 649.
 — — — pour le sucre, 669, 721.
 — — — acide phosphorique, 731.
 — — — carbonate de calcium, 723, 772.
 — — — carbone et sable, 722.
 — — — eau, 731.
 — — — hydroxyde de calcium, 772.
 — — — matières organiques, 731, 774.
 — — — poids spécifique, 731.
 — — — pouvoir absorbant, 776.
 — — — pouvoir décolorant, 731, 774.
 — — — revivification, 670, 772.
 — — — sulfate de calcium, 722, 774.
 Noir d'os, 112, 119.
 — — de prussiate, 112.
 Non-sucre, 668, 744.
 — — inorganique, 745.
 — — organique, 746, 794.
 Nopaline, 1045.

O

(Enobaromètre, 871.
 (Enomètre, 900.
 (Enotannin, 881.
 Oker (méthodes d'), 386.
 Oléine, 606.
 Oléomètre de Laurot, 598.
 — — de Lefebvre, 590, 599.
 — — de Vohl, 588.
 Oléophine, 137.
 Or, 313, 322.
 — — argentifère, 316.
 — — dosage, 313, 316.
 — — minéral, 313, 322.

- Or natif, 522.
 — séparation, 516, 519, 370, 371.
 Orange d'alizarine, 1048.
 — de chrome, 1028.
 — Victoria, 1042.
 — Poirrier, 1037.
 Orge, 811.
 — amidon, 815.
 — cendre, 814.
 — eau, 812.
 — éléments azotés, 815.
 — extrait alcoolique, 815.
 — matière grasse, 814.
 — pesanteur, 811.
 — pouvoir germinatif, 812.
 Orpiment, 582.
 Orseille, 1023.
 Os, 996.
 Osmose, 670, 784.
 Ostéolithes, 522.
 Outremer, 1050.
 Oxyde de carbone dans le gaz de saturation,
 753, 759.
 — de fer dans le calcaire, 573.
 — de manganèse dans le verre, 1107.
 — de plomb dans le verre, 1110.
 Oxygène dans le gaz des chambres de plomb,
 407.
 — dans le gaz des fours à pyrite, 403.
 — — — à soufre, 403.
 — — de saturation, 753, 759.
 Ozokérite, 122, 123.
 — point de fusion, 125.
 — pureté, 123.
 — rendement, 124.
- P**
- Paraffine, 110, 119
 — point de fusion, 119.
 — dans la cire, 602.
 — pour le cuir, 987.
 Parapectine dans le non-sucre, 804.
 Pâtes des poteries, 1087.
 Peaux, 966, 995.
 Pechblende, 383.
 Pechurane, 385.
 Pectine dans le non-sucre, 804.
 Pectose dans le non-sucre, 805.
 Peroxyde de fer dans l'argile, 1066, 1069.
 — — dans les minerais de fer, 188.
 — — dans le verre, 1107.
 — de manganèse, 485.
 — — — acide carbonique 486, 489.
 — — — humidité, 485, 486.
 — — — oxygène disponible, 485.
 — — — pour le verre, 1100.
 Peroxyde de plomb, 1028.
 Persio, 1023.
 Pèse-alcool de Lejeune, 954.
 Pèse-lait de chaux, 751.
 Petites eaux, 395.
- Pétrole, 127.
 — brut, 128.
 — — allemand, 156.
 — — détermination de la valeur, 153.
 — — distillation fractionnée, 129.
 — — d'Italie, 156.
 — — du Japon, 157.
 — — de Moldavie, 156.
 — — poids spécifique, 128.
 — — raffinage, 154.
 — — teneur en paraffine, 152.
 — purifié, 137.
 — — action de l'acide sulfurique, 137.
 — — couleurs, 137.
 — — dangers, 141.
 — — distillation, 137.
 — — ignibilité, 142.
 — — inflammabilité, 142.
 — — odeur, 137.
 — — poids spécifique, 137.
 — — point d'ignition, 139, 142.
 — — — d'inflammabilité, 142, 143.
 — — pouvoir éclairant, 160.
 — — teneur en acide, 137.
 Pétrole pour les huiles minérales, 165.
 Peuilles, 245.
 Phénol, 1033.
 Phloxine, 1045.
 Phosphates minéraux, 522.
 — des os, 520.
 Phosphoguano, 521.
 Phosphore dans les combustibles, 25.
 — dans l'acier, le fer, la fonte, 219.
 — dans les scories de fer, 200.
 Phosphorite, 522.
 Photogène, 110, 118.
 Photomètre, 99.
 — de Bunsen, 100.
 — de Foucault, 105.
 — de Lowe, 104.
 Photorhéomètre de Girond, 104.
 Picnomètre, 671, 829, 972.
 Pierre calcaire, 568.
 — — acide carbonique, 569.
 — — — phosphorique, 575.
 — — — silicique, 575.
 — — alcalis, 574.
 — — alumine, 575.
 — — argile, 572.
 — — chaux, 574.
 — — eau, 569.
 — — magnésie, 574.
 — — manganèse, 575.
 — — oxyde de fer, 575.
 — — résistance, 568.
 — — sable, 575.
 — — solidité, 568.
 — — soufre, 574.
 Pierre calcaire pour le sucre, 669, 715.
 — — — — acide silicique, 719.
 — — — — sulfurique, 719.
 — — — — alcalis, 720.
 — — — — aluminium, 719.

- Pierre calcaire pour le sucre, carbonate de calcium, 719.
 — — — — eau, 720.
 — — — — fer, 719.
 — — — — magnésium, 719.
 — — — — silicates, 719.
- Piment dans le vinaigre, 952.
- Pipette compte-gouttes, 866.
- Plasticité de l'argile, 1083.
- Platine, 323.
 — alliages, 325.
 — dosage, 323, 324, 325, 326, 327.
 — monnaies, 326.
 — séparation, 326.
- Plâtre, 568, 584.
 — dans le vin, 887.
- Plomb, 280, 291.
 — alliages, 296.
 — antimonieux, 291.
 — brun, 290.
 — carbonaté, 289.
 — chromaté, 291.
 — de chasse, 297.
 — dosage, 281, 282, 284, 285, 286.
 — dur, 291, 296.
 — d'œuvre, 296, 298.
 — minerais, 280, 282.
 — mou, 291, 296.
 — raffiné, 291.
 — rouge, 291.
 — vert, 290.
- Plomb dans les minerais de fer, 143
 — dans le vinaigre, 952.
- Poids, 247.
- Poivre dans le vinaigre, 952.
- Pois, 825.
- Polaristrobomètre, 681.
- Polybasite, 311.
- Pommes de terre pour l'alcool, 915,
 — — pour l'amidon, 632.
 — — pour la dextrine, 646.
 — — poids spécifique, 634.
 — — teneur en fécule, 637, 658.
- Porosité de l'argile, 1085.
- Potasse, 472, 477.
 — allemande, 477.
 — d'Amérique, 477.
 — de betterave, 477.
 — détermination de la valeur, 478,
 — d'Illyrie, 471.
 — de Kasan, 477.
 — de Moravie, 477.
 — de Russie, 477.
 — titrage, 482.
 — de tournesol, 477.
- Potasse dans les engrais, 518.
 — dans les sels potassiques, 528.
 — pour le verre, 1098.
- Poteries, 1049, 1085.
- Poudre de corne, 528.
 — de cuir, 525.
 — d'os, 527.
 — à tirer, 532, 534.
- Poudre à tirer, densité, 537.
 — — — absolue, 537.
 — — — cubique, 541.
 — — — gravimétrique, 541.
 — — — relative, 538.
 — — — effet, 555.
 — — — épreuve, 549.
 — — — chronoscopique, 555.
 — — — essai analytique, 535.
 — — — physique, 537.
 — — — force, 547.
 — — — brisante, 554.
 — — — gaz, 543, 547.
 — — — produits de l'explosion, 542.
 — — — résidu, 542, 545.
 — — — succédanés, 557.
- Poudrette, 530.
- Poussière de zinc, 344.
- Pouzzolanes, 533.
 — — analyse chimique, 583.
 — — essai, 583.
- Presse de Jani-Edderitz, 704.
 — — sterhydraulique, 704.
- Preuve de Hollande, 936.
- Protochlorure d'étain, 1009.
- Protyoxyde d'azote dans les gaz du Gay-Lussac, 408.
 — d'étain dans l'étain, 376.
 — de fer dans les minerais de fer, 188.
- Proustite, 911.
- Pulpe de betteraves, 669.
- Pulpe épuisée, 149.
- Pyrite arsenico-cobaltique, 356.
- Pyrites aurifères, 313.
 — pour l'acide sulfurique, 391, 395.
- Pyréthre dans le vinaigre, 952.
- Pyromètre acoustique, 47, 49.
 — calorimétrique, 67.
 — électrique, 69.
 — à graphite, 48, 49.
 — à marbre, 48, 49.
 — optique, 47.
 — de Siemens, 49, 69.
 — thermoélectrique, 49.
 — de Wedgwood, 47.
- Pyrométrie, 47.
- Pyromorphite, 290.
- Q**
- Quartz aurifère, 313.
- Quassia dans la bière, 840.
- Quercitron, 1024.
- Quotient d'impureté, 706, 744.
 — de pureté, 927.
- R**
- Râpe centrifuge de Le Docte, 753.
 — conique de Pellet et Lomond, 704.
 — presse de Viollette, 704.

Rapport saccharimétrique, 706, 744.
 Réalgar, 582.
 Régénération du chlorure de platine, 517.
 — du manganèse, 491.
 — — base, 492.
 — — boues de déferrage, 494.
 — — manganèse total, 495.
 — — muriates acides, 495.
 — — — neutralisés, 495.
 — — peroxyde de manganèse, 492.
 — — réactifs, 491.
 — du molybdate d'ammonium, 519.
 — du soufre des marcs de soude, 467.
 Résorcine, 1043.
 Retrait de l'argile, 1085.
 Révivification du noir animal, 670.
 Rhigolène, 162.
 Riz, 640, 649.
 Roccelline, 1037.
 Roches primitives, 1100.
 Rocou, 1025.
 Rosaniline, 1056, 1058.
 Rouge de chrome, 1028.
 — impérial, 1044.
 — de Magdala, 1045.

S

Sable dans l'argile, 1064, 1070.
 — dans le calcaire, 574.
 Saccharimètres, 681.
 — de Cornu-Duboscq, 689.
 — de Laurent, 691.
 — à lumière blanche, 695.
 — à pénombre, 687.
 — pour râperies, 806.
 — de Soleil-Duboscq, 682.
 Saccharomètre de Balling-Brix, 674, 807.
 — de Steinheil, 807.
 — de Vivien, 676.
 Safranine, 1036.
 Safran, 357, 1056.
 Safrosine, 1044.
 Salicylage, 909.
 Salpêtre, 437.
 — essai chimique, 458.
 — — empirique, 458.
 — du Chili, 524.
 — de potassium, 524.
 — de sodium, 524.
 — pour l'acide sulfurique, 399.
 — pour la poudre, 532.
 Salycine dans la bière, 841.
 Sang desséché, 525.
 Savons, 608.
 — acides gras, 609, 614.
 — alcali, 611, 614.
 — eau, 608.
 — gélatineux, 608.
 — à grains, 608.
 — matières étrangères, 612.
 — — grasses non saponifiées, 610

Savons de potasse, 608.
 — — résine, 612.
 — — de résine, 608.
 — — de soude, 608.
 — — teneur en savon réel, 613.
 Schistes alumineux, 1000.
 Schistes bitumineux, 110.
 Scories de cuivre, 276.
 — d'étain, 275.
 — de fer, 291.
 — de plomb, 291, 294.
 Scorification, 298.
 Scorificatoires, 248.
 Sels d'aluminium, 1000.
 — ammoniac, 442.
 — d'argent, 1005.
 — de chrome, 1006.
 — de cuivre, 1004.
 — pour engrais 431.
 — d'étain, 1009.
 — de fer, 1000.
 — marin, 429, 490.
 — — pour le sulfate de sodium, 442.
 — métalliques, 1000.
 — d'or, 1006.
 — de plomb, 1005.
 Sel de soude, 460.
 — alcalinité, 463.
 — calciné, 457, 460.
 — caustique, 455.
 — dissolution, 465.
 — hydroxyde de sodium, 465.
 — prise de l'échantillon, 462.
 — raffiné, 457, 464.
 Sels de zinc, 1006.
 Sélénium dans l'argent, 515.
 Silicium dans l'acier, le fer, la fonte, 218.
 Sirops, 669, 765.
 — d'égout, 670, 781.
 Smalt, 357.
 Smaltine, 356.
 Somberrite, 522.
 Sonde-râpe de Possoz, 705.
 Soude, 449, 457, 465.
 — — à l'ammoniaque, 465.
 — — brute, 450.
 — — essai à la casserole, 455.
 — — lessive, 455.
 — — sulfate de sodium, 452.
 — — sulfure alcalin soluble, 451.
 — — titre alcalimétrique, 452.
 — — — caustique, 452.
 — — blanche, 465.
 — — caustique pour la cérésine, 124.
 — — pour les huiles minérale, 115.
 — — pour la paraffine, 115.
 — — pour le sucre, 132.
 — de Cassel, 457.
 — désignation de la valeur, 459.
 — dans la potasse, 479.
 — titrage, 482.
 Soufre pour l'acide sulfurique, 391, 395.
 — dans l'argile, 1069.

- Soufre dans le calcaire, 574.
 — dans les combustibles, 24.
 — dans le fgr, 222.
 — dans le gaz d'éclairage, 94.
 — dans les mattes de plomb, 291.
 — dans le mélange de Laming, 92.
 — dans les minerais de cuivre, 268.
 — dans les minerais de fer, 205.
 — dans le plomb, 293.
 — dans la poudre, 557.
 — dans les pyrites, 395.
 — régénération, 467.
 Spath fluor pour le verre, 1099.
 Speiss de plomb, 295.
 Standardoil, 137, 140, 141, 445, 161.
 Stannate de sodium, 1010.
 Stéarine, 602, 605.
 — pour la paraffine, 115.
 Stibine, 377.
 Strychnine dans la bière, 841.
 Substance organique dans l'argile, 1063.
 — — dans les minerais de fer, 205
 Sucrage des vins, 908.
 Sucrate de chaux, 785
 Sucre de betteraves, 668.
 Sucre brut, 787.
 — cendre, 790.
 — eau, 790.
 — essai polarimétrique, 697.
 — matières indéterminées, 790.
 — méthode de Dumas, 795.
 — — de Fehling, 795.
 — — de Payen, 794.
 — — de Péligot, 795.
 — — des quatre-cinquièmes, 794.
 — — de Riche et Bardy, 791.
 — — de Scheibler, 794.
 — non-sucre organique, 790.
 — préparation de la solution, 697.
 — prise d'essai, 697.
 — rendement au raffinage, 791.
 — sucre cristallisable, 788.
 — incristallisable, 788.
 Sucre dans les bagasses, 750.
 — dans les betteraves, 705, 707, 710, 711.
 — dans la bière, 835.
 — dans les cannes, 745.
 — dans les eaux de déchet de la diffusion,
 748.
 — dans les eaux de dégraissage, 771.
 — dans les écumes, 760.
 — dans le glucose, 659.
 — dans les jus de betteraves, 735, 754,
 742, 743.
 — dans les jus de canne, 746.
 — dans les jus déféqués, 761.
 — dans les masses d'empli, 778.
 — dans les mélasses, 782.
 — dans le moult de raisin, 852, 855.
 — dans les résidus de la diffusion, 747.
 — dans les résidus des presses, 749.
 — dans les sirops d'égout, 781.
 — dans le sucre brut, 788.
 Sucre dans le vin, 877, 897.
 Sucre de féculé, 648.
 Sucre interverti, 700.
 — — dans le non-sucre, 805.
 — de raisin, 648.
 Suif dans la cire, 601.
 — pour le cuir, 987.
 — pour la stéarine, 602.
 Sulfate d'aluminium, 1004.
 — d'aluminium et d'ammonium, 1000.
 — — et de potassium, 1000.
 — d'ammonium, 442, 525.
 — — dans le gaz d'éclairage, 107.
 — — dans le mélange de La-
 ming, 95.
 — de cuivre, 1004.
 — de fer, 1000.
 — de sodium, 442.
 — — dans la lessive de soude, 453,
 — — pour la soude, 443, 449.
 — — dans la soude brute, 451.
 — — pour le verre, 1098.
 — de zinc, 1006.
 Sulfo cyanure d'ammonium dans le mélange de
 Laming, 93.
 Sulfo cyanure de sodium dans la lessive de soude,
 455.
 Sulfure de carbone dans le gaz d'éclairage, 94,
 107.
 Superphosphates, 523.
- T**
- Tannin, dosage, 967.
 — pur, 971.
 — dans le vin, 882.
 Tanninage des vins, 897.
 Tannomètre, 967.
 Tartre brut, 912.
 Teinture d'épreuve, 1016,
 Température de fusion des métaux, 57.
 Ténacité de l'argile, 1085.
 Terre alumineuse, 1000.
 Têts à rôtir, 248.
 Thallium dans l'acide sulfurique, 415.
 Thermomètre à air, 48.
 — à mercure, 49, 53.
 Tour de Gay-Lussac, 394, 408.
 — de Glover, 392, 406.
 Tourbe, 21, 22, 23, 31.
 Trèfle d'eau dans la bière.
 Triméthylamine dans le non-sucre, 804.
 Trois-cinq, 936.
 Trois-six, 936.
 Tropéoline, 1037.
 Tungstène dans l'acier, le fer, la fonte, 229
 Tutes, 247.
 Tyrosine dans le non-sucre, 800.
- U**
- Uranium, 383.

- Uranium, dosage, 385.
— oxyde salin, 383.
- V**
- Valeur proportionnelle des jus, 706, 745.
Valvoline, 163.
Vernis de poteries, 1086.
Verre, 1093, 1100.
— analyse chimique, 1105.
— composition, 1093.
— essai au chalumeau, 1100.
Vert acide, 1040.
— de benzoïle, 1040.
— de chrome, 1031.
— de Guignet, 1051.
— d'Helvétie, 1040.
— malachite, 1040.
— de méthyle, 1040.
— nouveau, 1040.
— solide, 1040.
— Victoria, 1040.
Vesou, 746.
— quotient incristallisable, 746.
Vin, 852, 860.
— acide carbonique, 891.
— — malique, 880.
— — succinique, 875.
— — sulfureux, 891.
— — sulfurique, 887, 911.
— — tartrique, 879, 911.
— — volatils, 890.
— — acidité, 878.
— — alcool, 860.
Vin, altérations, 901.
— alun, 911.
— arsenic, 911.
— bitartrate de potassium, 879.
— carbonates alcalins et terreux, 911.
— cendres, 892.
— coloration artificielle, 902.
— décuvage, 858.
— densité, 840.
— de deuxième jet, 855.
— d'eau sucrée, 855.
— extrait, 860.
— falsifications, 901.
— glycérine, 875.
— litharge, 911.
— matières astringentes, 881.
— mouillage, 902.
— mousseux, 896.
— — alcool, 897.
— — collage, 897.
— — fermentation, 900.
— — sucre, 895.
— — tanninage, 897.
- Vin mousseux, tirage, 897.
— nuance, 892.
— pétiotisé, 855.
— plâtré, 887.
— pouvoir colorant, 892.
— de raisin sec, 909.
— raisin sucreux, 852.
— résidus, 912.
— salicylage, 909.
— sucrage, 908.
— sucre, 877.
— vinage, 907.
Vinage des vins, 907.
Vinaigre, 940, 942.
— d'alcool, 941, 942, 943, 949.
— de betteraves, 943.
— de bière, 943, 949.
— bitartrate de potassium, 949.
— de bois, 950, 953, 955.
— de cidre, 943, 950.
— essai acidimétrique, 945.
— — aréométrique, 945.
— extrait, 949.
— falsifications, 950.
— de glucose, 950.
— de piquette de raisin sec, 950.
— de poiré, 945, 950.
— de table, 942.
— de vin, 942, 949.
Vinasses, 937.
Vino-colorimètre, 892.
Violet de méthyle, 1041.
— de méthylaniline, 1041.
— de Paris, 1041.
Viscosimètre, 824.
Viscosité de la bière, 835.
— du moût de bière, 823.
Vitriol vert, 1000.
Voltamètre différentiel, 70.
Volumètre à mortier, 576.
- X**
- Xylidine ponceau, 1037.
- Z**
- Zinc, 372, 341.
— alliages, 345.
— dosage, 328, 330, 351, 334, 335, 356.
— 338.
— minerais, 378, 340.
— oxyde rouge, 340.
— oxyde siliceux, 340.
— dans les minerais de fer, 197.
Zinkénite, 288.
Zymomètre, 939.